Ammonolysereaktionen von Halogeniden der Metalle Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Rhenium mit Ammoniumhalogenid. Kristallstruktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ und $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
MANFREDO HÖRNER
aus Rio de Janeiro

1985

UNIV.
LEEDS
INST.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546524_0003

Ammonolysereaktionen von Halogeniden der Metalle Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Rhenium mit Ammoniumhalogenid. Kristallstruktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ und $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
MANFREDO HÖRNER
aus Rio de Janeiro

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 1985
Dekan: Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lindner

MEINEN ELTERN

MEINEM BRUDER

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen in der Zeit von April 1983 bis Dezember 1984 angefertigt.

Herrn Professor Dr.

Joachim S t r ä h l e

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für seine wertvollen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft sehr herzlich danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit in irgendeiner Weise halfen, möchte ich sehr herzlich danken.

Herrn Dr. F. Räuchle danke ich für seine Unterstützung bei der Beantragung eines Stipendiums.

Herrn Prof. Dr. I. Schneider danke ich für seine stetige Unterstützung am Institut für Anorganische Chemie der UFSM.

Frau R. Hüpper danke ich für die Röntgenaufnahmen, Herrn G. Farag für die Aufnahme der FIR-Spektren sowie Herrn H. J. Wurmstich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein Dank gilt auch der Universidade Federal de Santa Maria - Santa Maria/RS, dem Ministério da Educação e Cultura-Brasilia/DF, der GTZ - Eschborn und dem Deutschen Akademischen Austauschdiensts - Bonn.

Verwendete Abkürzungen:

Et	Ethyl
Ph	Phenyl
ρ	wagging-, rocking-, twisting-Schwingung
Π	out-of-plane-Schwingung
d	entartete Schwingung
ρ_x	röntgenographische Dichte
IR	Infrarot
FIR	Fernes Infrarot
sst	sehr stark
st	stark
m	mittel
s	schwach
Sch	Schulter
b	breit

INHALTSVERZEICHNIS

A) EINLEITUNG 1

B) ALLGEMEINER TEIL 3

1. Das System $NbCl_5/NH_4Cl$ 3

1.1. Vorbemerkung 3

1.2. Synthese und Eigenschaften von $(NH_4)_2NbOCl_5$ 4

1.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_2NbOCl_5$ 4

1.4. Kristallstruktur von $(NH_4)_2NbOCl_5$ 10

2. Das System $NbBr_5/NH_4Br$ 12

2.1. Vorbemerkung 12

2.2. Decabromo-μ-nitrido-diniobat (V) $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ - Synthese und Eigenschaften 12

2.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ 14

2.4. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ 27

2.4.1. Kristalldaten von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ 27

2.4.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ 28

2.4.3. Diskussion der Struktur 32

2.5. Weitere Phasen im System $NbBr_5/NH_4Br$ 39

2.6. Synthese und Eigenschaften von NH_4NbOBr_4 40

2.7. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am NH_4NbOBr_4 41

2.8. Strukturbestimmung von NH_4NbOBr_4 46

2.8.1. Kristalldaten und Raumgruppe von NH_4NbOBr_4 46

2.8.2. Bestimmungsversuch und Verfeinerung der Struktur von NH_4NbOBr_4 48

3. Das System NbI_5/NH_4I 49

3.1. Vorbemerkung 49

3.2. Das Ammoniumtriiodid, NH_4I_3 50

3.2.1. Bildung von NH_4I_3 50

3.2.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am NH_4I_3 51

3.2.3. Strukturbestimmung von NH_4I_3 52

3.2.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe von NH_4I_3 52

3.2.3.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von NH_4I_3 53

3.2.3.3. Diskussion der Struktur 56

4. Das System $TaCl_5/NH_4Cl$ 58

5. Das System TaI_5/NH_4I 61

5.1. Decaiodo-μ-nitrido-ditantalat (V) $Ta_2NI_{10}^{3-}$ - Synthese und Eigenschaften 61

5.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ 62

5.3. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ 67

5.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ 67

5.3.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ 69

5.3.3. Diskussion der Struktur 73

5.4. Weitere Phase im System TaI_5/NH_4I 80

6. Das System $MoCl_5/NH_4Cl$ 82

6.1. Vorbemerkung 82

6.2. Bildung von $(NH_4)_2MoCl_6$ - Guinier-Aufnahme 82
6.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_2MoCl_6$ 83
6.4. Bildung von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ - Guinier-Aufnahme 84
6.5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ 85

7. Das System WCl_6/NH_4Cl 89
7.1. Vorbemerkung 89
7.2. Bildung von $(NH_4)_2WCl_6$ - Guinier-Aufnahme und IR-/FIR-Spektren 90

8. Das System WBr_6/NH_4Br 92
8.1. Vorbemerkung 92
8.2. Bildung von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ - Guinier-Aufnahme sowie IR-/FIR-Spektren 93
8.3. Bildung von $(NH_4)_2WBr_6$ - Guinier-Aufnahme 97
8.4. Bildung von $WOBr_4$ - IR-Spektrum und Einkristallaufnahmen 97

9. Das System $ReCl_5/NH_4Cl$ 99
9.1. Bildung von $(NH_4)_2ReCl_6$ - FIR-Spektrum und Guinier-Aufnahme 99

C) EXPERIMENTELLER TEIL 101

1. Vorbemerkung 101
2. Die Ausgangsverbindungen 101
3. Darstellungsmethoden 102
3.1. $(NH_4)_2NbOCl_5$ 102
3.2. $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ 103

3.3. NH_4NbOBr_4 103
3.4. $NbOBr_3$ 103
3.5. $(NH_4)_2NbBr_6$ 103
3.6. $(NH_4)_2NbNI_4$ 104
3.7. NH_4I_3 104
3.8. System $TaCl_5/NH_4Cl$ 104
3.9. $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ 104
3.10. $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ 105
3.11. $(NH_4)_2MoCl_6$ 105
3.12. $(NH_4)_2WCl_6$ 105
3.13. $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ 106
3.14. $(NH_4)_2WBr_6$ 106
3.15. $WOBr_4$ 106
3.16. $(NH_4)_2ReCl_6$ 107

4. Öffnen der Reaktionsampullen 107

5. Abfüllen der Einkristalle 107

6. Analysemethoden 110
6.1. Chlor-, Brom- und Iodanalysen 110
6.2. Stickstoff- und Wasserstoffanalysen 110

7. Physikalisch-Chemische Untersuchungen 110
7.1. IR- und FIR-Spektren 110
7.2. Guinier-Aufnahmen 110
7.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 111

8. Guinier-Röntgendiagramme 111

9. Fo - Fc - Tabellen 120

10. Verwendete Rechenprogramme 121

D) ZUSAMMENFASSUNG 123

LITERATURVERZEICHNIS 127

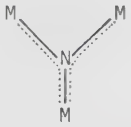
A) EINLEITUNG

In Nitridokomplexen kann der Stickstoff in unterschiedlicher Weise an ein oder mehrere Metallzentren gebunden sein.
Es sind Komplexe mit endständigem, dreifach gebundenem Stickstoff bekannt (Form A). Da die Nitridogruppe in dieser Form noch über ein freies Elektronenpaar verfügt, kann eine Brückenfunktion zu einem weiteren Metallatom ausgebildet werden (Form B), dabei entstehen oligomere Ringstrukturen oder polymere Ketten mit linearen, asymmetrischen Nitridobrücken.

$M{\equiv}N$ A

$M{\equiv}N{-}M$ B

$M{=}N{=}M$ C



D

E

Bevorzugt bei Zweikernkomplexen treten auch lineare, symmetrische Brücken M=N=M (Form C) auf.
$(NH_4)_3Ir_3N(SO_4)_6(OH_2)_3$ (1,2) ist der einzige bisher bekannte Komplex mit einer planaren M_3N-Gruppierung (Form D). Auch in diesem Fall sind noch M-N-Π-Bindungsanteile zu formulieren.
Für $(H_3CHg)_4N(ClO_4)$ (3,4) wird aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen eine tetraedrische Anordnung (Form E) abgeleitet.
In einem kürzlich erschienene Übersichtsartikel (5) werden die unterschiedlichen Komplextypen zusammenfassend diskutiert.

Zur Synthese von Nitridokomplexen eignen sich mehrere Methoden, unter denen die kontrollierte Zersetzung von Metallazido-Komplexen besonders geeignet ist (6,7). Daneben wird auch über Reaktionen von Metallhalogeniden oder Metallcarbonylen mit NCl_3 berichtet (6).

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sind vor allem Ammonolysereaktionen zwischen Metallhalogenid und Ammonium - halogenid zu erwähnen. Derartige Umsetzungen haben bereits Buslaev, Glushkova et al. vor etwa 20 Jahren durchgeführt (8-12). Nach ihren Angaben sollen u. a. $NbNCl_2$ und $TaNCl_2$ aus dem entsprechenden Pentahalogenid und NH_4Cl entstehen . Diese Angaben konnten jedoch von Weishaupt und Strähle (13) nicht bestätigt werden.

Analog soll aus $TaBr_5$ und NH_4Br das Nitridhalogenid TaNBr gebildet werden (12).

Frank konnte zeigen, daß bei dieser Reaktion tatsächlich $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ entsteht, in dessen Anion nach der Kristallstrukturanalyse eine symmetrische, lineare Ta=N=Ta - Brücke vorliegt (14,15).

Diese Ergebnisse ließen es lohnend erscheinen, weitere Umsetzungen zwischen Metallhalogeniden und Ammoniumhalogenid zu studieren. Hierüber wird im folgenden berichtet.

B) ALLGEMEINER TEIL

Die bereits früher von den russischen Authoren Buslaev, Glushkova et al. durchgeführten Ammonolysereaktionen in den Systemen MCl_5/NH_4Cl (M = Nb, Ta) (8-11) und $TaBr_5/NH_4Br$ (12) führten überwiegend zu Oxokomplexen.

Weishaupt (1) und auch Frank (14) konnten zeigen, daß Hydrolysereaktionen ausgeschlossen werden können, wenn die Umsetzungen zwischen Metallhalogenid und Ammoniumhalogenid in sorgsam getrockneten, ausgeheizten und unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt werden. Diese Arbeitsweise wurde auch bei allen im folgenden beschriebenen Reaktionen angewandt. Außerdem wurden die Ammoniumhalogenide getrocknet und sublimiert, sowie die Metallhalogenide frisch dargestellt und beide unter strengem Sauerstoff- und Wasserausschluß in die Ampullen überführt.

1. Das System $NbCl_5/NH_4Cl$

1.1. Vorbemerkung

Umsetzungen von Niobpentachlorid mit Ammoniumchlorid in den Molverhältnissen 1:2 bis 3:8 bei 300^o- 500^o wurden 1973 von M. Weishaupt durchgeführt, wobei sich neben anderen Verbindungen $(NH_4)_2NbOCl_5$ bildete (16).

Die Reaktion zwischen $NbCl_5$ und NH_4Cl wurde erneut studiert, um zu klären ob neben dem Oxokomplex auch Nitridokomplexe wie $(NH_4)_3Nb_2NCl_{10}$ auftreten können.

Das Ergebnis zeigt, daß bei 400^o keine Ammonolyse eintritt, sondern wie bereits von Weishaupt gefunden, Ammoniumpentachlo-

rooxoniobat (V) gebildet wird.

1.2. Synthese und Eigenschaften von $(NH_4)_2NbOCl_5$

Gemäß der Reaktionsgleichung 1.1 für die erwartete Ammono - lysereaktion zur Bildung von $(NH_4)_3Nb_2NCl_{10}$, wurde frisch dargestelltes $NbCl_5$ und frisch sublimiertes NH_4Cl im Molverhältnis 1:2 in eine ausgeheizte Glasampulle am Vakuum und unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß eingeschmolzen .

$$2\ NbCl_5 + 4\ NH_4Cl \xrightarrow{400^o} (NH_4)_3Nb_2NCl_{10} + 4\ HCl \qquad (1.1)$$

Nach fünf Wochen bei 400^o wurde langsam abgekühlt und die Reaktion abgebrochen. Es hatte sich $(NH_4)_2NbOCl_5$ in Form äußerst hydrolyseempfindlicher, kleiner violetter Kristallwürfel neben mikrokristallinem Pulver der gleichen Substanz gebildet.
Somit bestätigt sich, daß statt der Ammonolysereaktion Niobpentachlorid gemäß 1.2 mit dem Glas reagiert hatte.

$$2\ NbCl_5 + SiO_2 + 4\ NH_4Cl \xrightarrow{400^o} 2\ (NH_4)_2NbOCl_5 + SiCl_4 \qquad (1.2)$$

Die Bildung von Ammoniumpentachlorooxoniobat (V) wird durch Elementaranalyse (s. Kap. C 3.1), spektroskopische sowie röntgenographische Untersuchungen bestätigt.

1.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_2NbOCl_5$

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen das IR- und FIR - Spektrum von $(NH_4)_2NbOCl_5$. In Tabelle 1 werden die beobachteten Frequenzen und ihre Zuordnung mit den entsprechenden Werten von

Cs_2NbOCl_5 (17) und $MoOCl_5^{2-}$ (18) verglichen.

Das Anion $NbOCl_5^{2-}$ besitzt die Punktsymmetrie C_{4v}. Von den zu erwartenden elf Normalschwingungen der Rasse $4A_1 + 2B_1 + B_2 + 4E$ sind nur die der Rassen A_1 und E infrarotaktiv, während im Ramanspektrum alle Schwingungen auftreten können (18).

Die vier Schwingungen in A_1 können als eine Nb=O-, zwei Nb-Cl-Valenzschwingungen und eine Nb-Cl-Deformationsschwingung beschrieben werden.

Wie bei Oxo-halogenokomplexen der Übergangsmetalle erwartet wird, geben sich erhebliche π-Bindungsanteile der NbO-Bindung durch die relativ hohe Valenzschwingungsfrequenz zu erkennen.

Im Vergleich zu den äquatorialen Cl-Liganden, ist die zum Sauerstoff trans-ständige Metall-Halogen-Bindung aufgrund des Transeffekts schwächer; die entsprechende Valenzschwingung weist eine relativ niedrige Frequenz auf.

Die vier entarteten Normalschwingungen entsprechen einer O=Nb-Cl- und zwei Cl-Nb-Cl-Deformationsschwingungen, sowie einer antisymmetrischen Nb-Cl-Valenzschwingung.

Das Ammoniumion besitzt T_d-Symmetrie und demzufolge werden vier Normalschwingungen der Rassen $A_1 + E + 2F_2$ erwartet (auch als ν_1, ν_2, ν_3 u. ν_4 bezeichnet). Alle vier Schwingungen sind Raman-aktiv, die mit F_2-Symmetrie infrarotaktiv. $\nu_1(A_1)$ entspricht der symmetrischen , $\nu_3(F_2)$ der antisymmetrischen N-H-Valenzschwingung, , während $\nu_2(E)$ und $\nu_4(F_2)$ die symmetrische bzw. antisymmetrische N-H-Deformationsschwingung bezeichnen (18).

Verschiedene Umgebungen des NH_4^+-Ions im Kristallsystem kön - nen Verschiebungen der beobachteten Frequenzen bewirken oder

zusätzliche Absorptionen, Obertöne und Kombinationsschwingungen hervorrufen.

Der Vergleich mit dem IR-Spektrum von NH_4Cl (18) verdeutlicht die kurzwellige Verschiebung der antisymmetrischen Valenzschwingung (ν_3) von 3145 cm^{-1} nach 3230 cm^{-1}, außerdem verlagert sich die antisymmetrische Deformationsschwingung (ν_4) geringfügig von 1400 cm^{-1} nach 1405 cm^{-1}. Eine Verschiebung nach höheren Frequenzen deutet auf eine stärkere Wechselwirkung des NH_4^+-Ions mit seiner Umgebung im Kristallsystem des $(NH_4)_2NbOCl_5$ hin.

Analog zum NH_4Cl werden die Kombinationsschwingungen $\nu_2 + \nu_4$ (3030 cm^{-1}) und der Oberton $2\nu_4$ (2810 cm^{-1}) gefunden.

Es bleibt noch die Schwingung bei 1625 cm^{-1} zu erklären, welche im NH_4Cl nicht auftritt. K.-P. Frank (14) sowie M. Epple (19) ordnen Absorptionen bei 1620 cm^{-1} im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ bzw. bei 1610 cm^{-1} im $(NH_4)_2SbCl_6$ der $\nu_2(E)$-Schwingung zu, die durch eine niedrige Umgebungssymmetrie aktiv wird. Im Beispiel des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ zeigt die Kristallstruktur zwei verschiedene Lagen für das NH_4^+-Ion mit entsprechend verschiedenen Koordinationszahlen von 8 und 12.

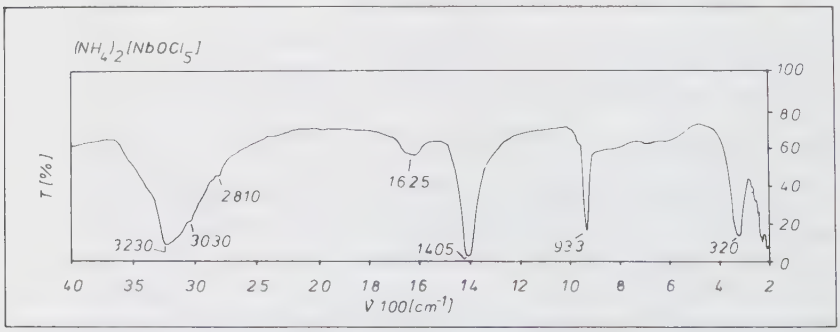
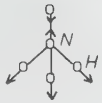
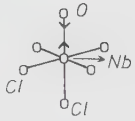
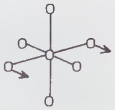


Abb. 1: Infrarotspektrum von $(NH_4)_2NbOCl_5$ in KBr.

Tab. 1: Zuordnung der beobachteten Schwingungen von $(NH_4)_2NbOCl_5$ im IR-/FIR-Bereich und Vergleich mit den Werten von Cs_2NbOCl_5 (17) und $MoOCl_5^{2-}$ (18).

Zuordnung	Schwingungsbilder (18,32)	Rasse	$(NH_4)_2NbOCl_5$ cm^{-1}/IR-Int.	$MoOCl_5^{2-}$ cm^{-1}	Cs_2NbOCl_5 cm^{-1}/IR-Int.
$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$		F_2	3230/sst (3145)**	-	-
$\nu_2 + \nu_4$	-	-	3030/Sch (3040)	-	-
$2\nu_4$	-	-	2810/Sch (2800)	-	-
$\delta_s(HNH)(\nu_2)$		E	1625/s (-)	-	-
$\delta_{as}(HNH)(\nu_4)$		F_2	1405/sst (1400)	-	-
νNbO		A_1	933/sst	998	928/sst

Fortsetzung von Tab. 1.

Zuordnung	Schwingungsbilder (18,32)	Rasse	$(NH_4)_2NbOCl_5$ cm^{-1}/IR-Int.	$MoOCl_5^{2-}$ cm^{-1}	Cs_2NbOCl_5 cm^{-1}/IR-Int.
$\nu_s NbCl_4$		A_1	330/Sch	331	330/Sch
$\nu NbCl_{ax}$		A_1	320/sst,b	318	320/st,b
$\nu_{as} NbCl_{4äq}$		E	236/s	321	231/mst
				NbO-rock.	
δ		E	221/Sch	233	217/mst,b
δ		E	180/Sch	147	180/Sch

Zuordnung	Schwingungsbilder (18,32)	Rasse	$(NH_4)_2NbOCl_5$ cm^{-1}/IR-Int.	$MoOCl_5^{2-}$ cm^{-1}	Cs_2NbOCl_5 cm^{-1}/IR-Int.
δ		A_1	173/sst	168	168/mst
δNbOCl		E	125/st	137	*125(?)/s
δCl-Nb-Cl		-	-	-	87/s

*Beobachtet im Rb_2NbOCl_5 (17).

**Vergleiche mit den Werten von NH_4Cl.

Eine davon entspricht einer niedrigeren Lagesymmetrie als T_d und erklärt die Bande bei 1620 cm^{-1}, welche im NH_4Cl durch höhere Lagesymmetrie nicht aktiv ist (14).

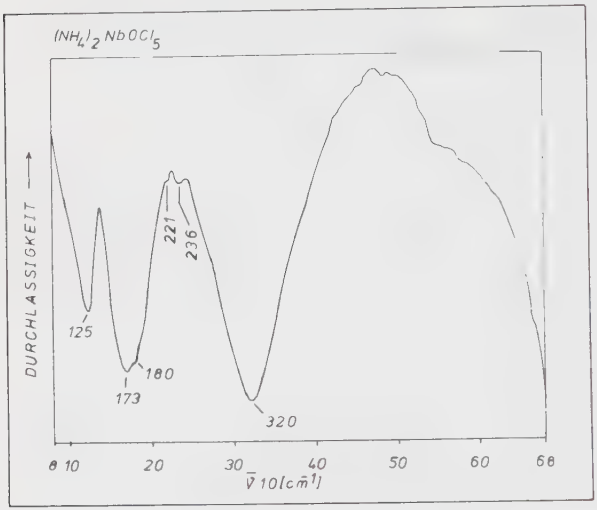


Abb. 2: FIR-Spektrum von $(NH_4)_2NbOCl_5$ in Polyethylen.

1.4. Kristallstruktur von $(NH_4)_2NbOCl_5$

Das $(NH_4)_2NbOCl_5$ fällt unter den geschilderten Reaktionsbedingungen (s. 1.2) überwiegend als violettes mikrokristallines Pulver neben einigen violetten würfelförmigen Kristallen an . Eine Guinier-Aufnahme ($Cu_{K\alpha 1}$-Strahlung) des Pulvers lässt eine Indizierung des Röntgendiagramms unter Annahme einer ku - bisch-flächenzentrierten Struktur zu (s. Kap.C Tab.29). Dabei treten nur hkl-Werte mit h + k, k + l, h + l = 2n auf. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerte Gitterkonstante beträgt a = 1004.8(2) pm.

Von der äußerst hydrolyseempfindlichen Verbindung wurde ein Einkristall unter Argon in einer Glaskapillare eingeschmolzen

und Buerger-Präzessionsaufnahmen mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung bei -50^{o} angefertigt. Dabei ergab sich nach Aufnahme der Schichten [hk0] und [hk1] ebenfalls ein kubisches Kristallsystem mit dem Bravais-Typ F und der Laue-Symmetrie m3m.

Aufgrund der systematischen Auslöschungen

hkl: h + k, k + l, h + l = 2n + 1

ergibt sich die Raumgruppe Fm3m (Nr. 225) (20) analog zur K_2PtCl_6-Struktur.

Die aus den Filmaufnahmen grob entnommene Gitterkonstante von 990 pm stimmt mit dem verfeinerten Wert aus dem Guinierdiagramm im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

Man muß daher annehmen, daß $(NH_4)_2NbOCl_5$ im K_2PtCl_6 - Typ kristallisiert, wobei die $NbOCl_5^{2-}$ -Anion eine Lagefehlordnung aufweisen, die im Mittel die oktaedrische Symmetrie des $PtCl_6^{2-}$-Ions vortäuscht.

2. Das System $NbBr_5/NH_4Br$

2.1. Vorbemerkung

K.-P. Frank (14) setzte $NbBr_5$ mit NH_4Br im Molverhältnis 1:4 bis 1:5.35 zwischen 215° und 350° in abgeschmolzenen Glasampullen um. Dabei entstand NH_4NbNBr_3 und $(NH_4)_2NbBr_6$, von denen die erstere Verbindung strukturell nicht untersucht werden konnte.

Erneute Umsetzungen in diesem System zeigen, daß bei verschiedenen Molverhältnissen $NbBr_5/NH_4Br$ (1:2 bis 1:8) und 420° anders als von Frank gefunden das Ammoniumsalz des Decabromo-μ-nitrido-diniobats (V) $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ gebildet wird und damit Analogie zum System $TaBr_5/NH_4Br$ besteht, in dem die Verbindung $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ auftritt.

2.2. Dacabromo-μ-nitrido-diniobat (V) $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ - Synthese und Eigenschaften

Unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde gemäß der Reaktionsgleichung 2.1 frisch dargestelltes $NbBr_5$ und NH_4Br in eine am Vakuum ausgeheizte Glasampulle eingeschmolzen.

$$2\ NbBr_5 + 4\ NH_4Br \xrightarrow{420^\circ} (NH_4)_3Nb_2NBr_{10} + 4\ HBr \qquad (2.1)$$

Dabei ergaben sich folgende Beobachtungen:

a. Das angewandte Molverhältnis $NbBr_5$:NH_4Br kann beliebig zwischen 1:2 und 1:8 variiert werden, stets wird Bildung von $(NH_4)_2Nb_2NBr_{10}$ festgestellt. Bei Anwendung eines Molverhält -

nisses von 1:2 wird $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in reinster Form erhalten.

b. $NbBr_5$ schmilzt bei 265.2° und siedet unzersetzt bei 361.6 ° (21). Im Vakuum werden niedrigere Werte für den Schmelz- und Siedepunkt erwartet, daher sollte die Reaktionstemperatur zwischen 320° und 420° gehalten werden.
Bei einer Reaktionstemperatur von 320°, die eine Woche aufrechterhalten wurde, bildeten sich drei Phasen, und zwar $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (dunkelrotes Pulver), $(NH_4)_2NbBr_6$ (dunkelrote Kristalle) und $NbOBr_3$ als gelbe watteartige Abscheidung. Buerger-Präzessionsaufnahmen charakterisierten das bereits von Frank (14) erhaltene hydrolyseempfindliche $(NH_4)_2NbBr_6$. Es kristallisiert kubisch mit den Gitterkonstanten a=1050 pm.

$NbOBr_3$ bildet sich, sofern ein Temperaturgefälle zwischen Zimmertemperatur und 320° vorhanden ist. Oberhalb 320° zersetzt sich $NbOBr_3$ in $NbBr_5$ und Nb_2O_5 (21). Die dicht verfiltzte Abscheidung von $NbOBr_3$ ist sehr hydrolyseempfindlich. Sie lässt sich schlecht verreiben, so daß die Anfertigung eines Pulverdiagramms schwierig war. Die Bildung des Oxidbromids geht wahrscheinlich auf eine Reaktion des $NbBr_5$ mit dem Glas als Sauerstofflieferant gemäß 2.2 zurück.

$$2\ NbBr_5 + SiO_2 \xrightarrow{320^\circ} 2\ NbOBr_3 + SiBr_4 \qquad (2.2)$$

Abbildung 3 zeigt das erhaltene IR-Spektrum von $NbOBr_3$. Die zwei schwachen und breiten Banden im Bereich von 3400 cm^{-1} bzw. 1610 cm^{-1} deuten auf Wasserspuren im eingesetzten KBr-Preßling hin. Die starke Absorption bei 747 cm^{-1} charakterisiert die NbO-Valenzschwingung von $NbOBr_3$, welche in der Literatur bei 732 cm^{-1} (22) angegeben wird. Außerdem ist bekannt, daß Ver -

bindungen mit Metall-Sauerstoff-Brücken Metall-Sauerstoff - Schwingungen im Bereich von 650 - 900 cm^{-1} aufweisen (23,24). Ein Beispiel ist $NbOCl_3$ mit einer Schwingung ν(NbO) bei 767 cm^{-1} (25).

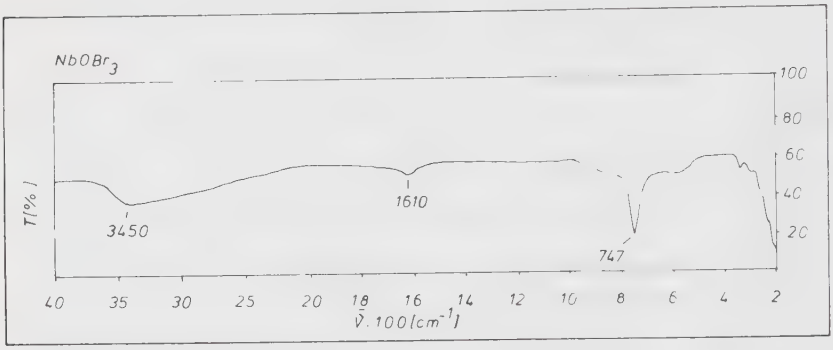


Abb. 3: Infrarotspektrum von $NbOBr_3$ in KBr.

c. Bei Anwendung eines Molverhältnisses $NbBr_5$:NH_4Br = 1:2 und einer Reaktionstemperatur von 420°, die 48 Stunden aufrechterhalten wird, bildet sich ausschließlich $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in Form eines dunkelroten Pulvers und weinroter Kristallplättchen . Die Ausbeute an Einkristallen kann erhöht werden, wenn eine größere Glasampulle verwendet wird.

2.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$

Abbildungen 4 und 5 zeigen die erhaltenen Schwingungsspektren von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ im IR- und FIR-Bereich, sowie in Tabelle 2 die entsprechenden Zuordnungen.

Analog zum System $NbCl_5/NH_4Cl$ absorbiert das NH_4^+-Ion im Bereich von 3100 cm^{-1}- 1400 cm^{-1}, jedoch tritt die dort diskutierte Schwingung bei 1625 cm^{-1} nicht auf. Dies deutet auf

eine geringere Wechselwirkung des NH_4^+-Ions mit seiner Umgebung hin, als dies im $(NH_4)_2NbOCl_5$ (s. 1.3) der Fall ist.

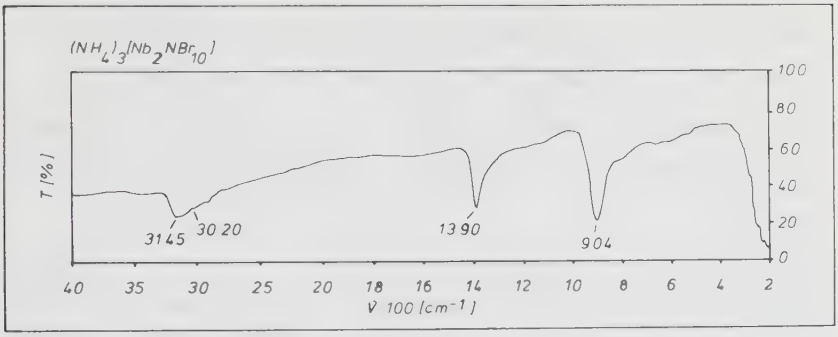


Abb. 4: Infrarotspektrum von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in KBr.

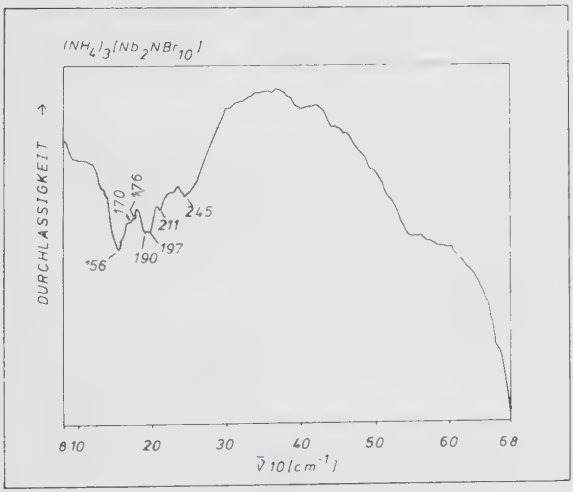


Abb. 5: FIR-Spektrum von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in Polyethylen.

Zur Interpretation der beobachteten Schwingungen des Anions $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ im Bereich von 80 bis 1000 cm^{-1} sind Literaturangaben für entsprechende μ-oxo- bzw. μ-nitrido - Komplexe

gegenübergestellt.

Es sind verschiedene Schwingungsmodelle für das $M_2YX_{10}^{n-}$-Anion (Y = O, N ; X = Halogen) beschrieben worden. Eine eindeutige Zuordnung der für das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ erhaltenen Schwingungen ist jedoch auf dieser Grundlage nicht möglich.

Daß im Spektrum des Anions $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ zusätzliche Schwingungen durch Nebenprodukte hervorgerufen werden, lässt sich aus - schließen.

Entsprechend der Strukturanalyse besitzt das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ D_{4h}-Symmetrie (s. 2.3.3). Beide $NbBr_5$-Reste können als gleich-artige Punktmassen M' betrachtet werden, was zu einem ver-einfachtem Dreimassenmodell M'=N=M' (35) mit einer Symmetrie-erhöhung zu $D_{\infty h}$ führt. Dabei sind die Schwingungen der Nb=N=Nb-Brücke als unabhängig von denjenigen der $NbBr_5$-Grup-pierungen mit C_{4v}-Symmetrie zu betrachten, da keine Schwin - gungskopplung zu erwarten ist.

Bei der Symmetrie $D_{\infty h}$ sind drei Schwingungsmöglichkeiten ge-geben und zwar ν_s die symmetrische-, ν_{as} die antisymmetrische und δ die Deformationsschwingung für die lineare Nb=N=Nb - Brücke. ν_s gehört zu Symmetrierasse Σ_g, ν_{as} und die dazu entartete δ zu Σ_u bzw. Π_u. Infrarotaktiv sind ν_{as} Nb_2N (Σ_u) und δ $Nb_2N(\Pi_u)$; ν_s Nb_2N (Σ_g) ist Raman-aktiv (26), da Alter - nativverbot besteht.

In Abbildung 6 sind die entsprechenden Schwingungsbilder dar-gestellt (26):

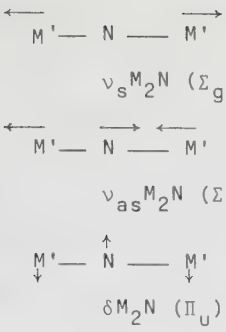


Abb. 6: Schwingungsbilder für das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ im Dreimassenmodell. M' = NBr_5.

Bei 904 cm^{-1} findet man die antisymmetrische Valenzschwingung der linearen Nb_2N-Gruppe im charakteristischem Bereich für eine NbN-Mehrfachbindung.

Im Vergleich mit $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) und $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ (s.5.2) überrascht das Fehlen der Absorption bei 700 cm^{-1}, die der Deformationsschwingung δNb_2N zugeordnet wurde.

Allerdings wird die Deformationsschwingung δM_2Y (Y = N,O) unterschiedlich zugeordnet, wobei eine endgültige Entschei - dung noch offen ist.

Für $(PPh_4)_2Ta_2OCl_{10}$ (28) wird die entsprechende Schwingung δTa_2O beispielweise bei 169 cm^{-1} zugeordnet.

Wegen der großen Massendifferenz zwischen der MX_5-Gruppe und dem Brückenatom N, bzw. O, wird sich bei den Brückenschwin - gungen im wesentlichen nur das N- bzw. O-Atom bewegen. Daher werden Veränderungen der MX_5-Gruppe nur wenig Einfluß auf die Lage der Brückenschwingung $\nu_{as}M_2Y$ und δM_2Y haben, so daß diese Schwingungen auch bei verschiedenartigen Anionen $X_5M\text{-}Y\text{-}MX_5^{n-}$ gut miteinander verglichen werden können.

Die aus den Schwingungsspektren von μ-Oxo- und μ-Nitridokom- plexen des Rutheniums und Rheniums berechneten Kraftkonstanten für die Brückenbindungen liegen bei 3.9 mdyn/Å bzw. 5.1 mdyn/Å

(29). Ebenso unterscheiden sich die Bindungsabstände RuN bzw. RuO im $K_4Ru_2OCl_{10}.H_2O$ (RuO = 180 pm) (30) und $K_3Ru_2NCl_8(OH_2)_2$ (RuN = 172 pm) (31) um 4.5% voneinander. In erster Näherung kann angenommen werden, daß der Stickstoff um etwa 24% stärker ans Metall gebunden ist als der Sauerstoff. Daraus und aus der Lage von δTa_2O = 169 cm^{-1} im $Ta_2OCl_{10}^{2-}$ (28) lässt sich abschätzen daß δNb_2N im $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ bei etwa 209 cm^{-1} liegen sollte.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen, daß unterhalb von $\nu_{as}Nb_2N$ bei 904 cm^{-1} erst bei 245 cm^{-1} eine weitere Schwingung auftritt welche dann δNb_2N der Rasse Π_u zuzuordnen wäre.

Wie später noch gezeigt wird, liegt die nur ramanaktive Schwingung ν_sNb_2N bei 203 cm^{-1}.

Betrachtet man die $NbBr_5$-Gruppierungen im $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ als unabhängige Einheiten, so kommt ihnen die Lokalsymmetrie C_{4v} zu und somit sind zwei infrarotaktive Valenzschwingungen der Rasse A_1 und eine der Rasse E zu erwarten. Unterhalb 245 cm^{-1} findet man sechs Schwingungen (Abb. 5). Im Vergleich zum $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ (14) entsprechen die Banden bei 211 cm^{-1} $\nu_{as}NbBr_4$ ($\nu_{as}TaBr_4$ = 208 cm^{-1}), bei 156 cm^{-1} $\nu NbBr_{axial}$ ($\nu TaBr_{axial}$ = 153 cm^{-1}) bei 197 cm^{-1} ν_sNbBr_4 (ν_sTaBr_4 = 202 cm^{-1}).

Die noch tiefer liegenden Absorptionen bei 190, 176, 170 und 131 cm^{-1} sind mit Nb-Br-Deformationsschwingungen zu begründen.

Im zugrundegelegten Modell wurde keine Schwingungskopplung zwischen der Brückeneinheit Nb=N=Nb und den $NbBr_5$ - Gruppen angenommen. Bei der Interpretation der Schwingungsspektren analoger zweikerniger Anionen $M_2OX_{10}^{4-}$ und $M_2NX_8(OH_2)_2^{3-}$ mit M = Ru, Re und X = Cl,Br fanden Mattes et al. eine derar -

tige Vereinfachung für nicht angebracht. Vielmehr nehmen sie eine Kopplung von $\nu_s M_2O$ bzw. $\nu_s M_2N$ mit der asymmetrischen Valenzschwingung der axial gebundenen Liganden an, sowie von δM_2O bzw. δM_2N mit der "rocking"-Schwingung der MX_4-Einheiten (29). Somit bestimmt die kristallographisch festgelegte Gesammtsymmetrie D_{4h} dieser zweikernigen Komplexe die Anzahl der zu erwartenden Grundschwingungen. Tatsächlich fanden Mattes et al. Schwingungen im Bereich von 400-470 cm^{-1} für die oben erwähnten μ-Oxokomplexe des Ru und Re, bzw. bei 520-540 cm^{-1} für jene μ-Nitridokomplexe und ordneten sie der ρXMO- bzw. ρXMN-Schwingung der Rasse E_u zu (29). Aufgrund von Rechnungen dieser Autoren können diese Schwingungen ρXMO(N) mit der Deformationsschwingung der $M_2O(N)$-Gruppe kombinieren. Im Infrarotspektrum von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ wurden jedoch keine weiteren Schwingungen zwischen 904 und 245 cm^{-1} beobachtet.

Das Ausbleiben der danach zu erwartenden Schwingung ρBrNbN könnte durch die größere Masse der Br-Atome gegenüber den Cl-Atomen sowie durch den höheren Π-Bindungsgrad der NbN - Bindung begründet werden; wodurch die Schwingungskopplung weniger wahrscheinlicher ist.

Schließlich soll als weiteres Modell die in der Literatur angegebene Zuordnung für das Anion $Ta_2OCl_{10}^{2-}$ im $(PPh_4)_2Ta_2OCl_{10}$ (28) auch für das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ übernommen werden.

Für beide Anionen mit D_{4h}-Symmetrie verteilen sich insgesamt 33 Grundschwingungen (ohne Entartungen) auf folgende irreduzible Darstellungen (32):

$$\tau = 4A_{1g} + 1A_{1u} + 4A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{1u} + 1B_{2g} + 2B_{2u} + 5E_u$$

Nach den Auswahlregeln sind neun Schwingungen der Rassen A_{2u} und E_u infrarotaktiv, elf der Rassen mit geradem Index Raman-aktiv.

Neun Schwingungen können aus den IR-/FIR-Spektren (Abb.4 u.5) entnommen werden. Tab. 2 zeigt deren Zuordnung im Vergleich zu den entsprechenden Angaben für das Anion $Ta_2OCl_{10}^{2-}$.

Demzufolge würde δNb_2N anstelle bei 245 cm^{-1} bei 197 oder 190 cm^{-1} liegen.

Eine eindeutige Zuordnung der enthaltenen Schwingungen für das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ ist jedoch zweifelsfrei nicht möglich.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren zwischen 200 - 4000 cm^{-1} wurde das $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ unter Argonatmosphäre mit im Hoch - vakuum ausgeheiztem KBr verrieben. Die Hydrolyse des $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ im KBr-Preßling an der Luft wurde durch auf - einanderfolgende Registrierungen des IR-Spektrums verfolgt . Die in Abbildung 7 zusammengefaßten Spektren wurden zunächst in Intervallen von 15 Minuten aufgenommen. Zusätzlich wurde noch ein Spektrum nach 12 Stunden registriert.

Dabei verschwiendet $\nu_{as}Nb_2N$ bei 904 cm^{-1}, während stufenweise eine NbO-Schwingung bei 775 cm^{-1} intensiver wird. Eindeutig erscheint auch δH_2O bei 1605 cm^{-1} (33).

Schließlich nach 12 Stunden, verschwinden $\nu_{as}Nb_2N$ sowie auch νNbO durch vollständige Hydrolyse.

Tab. 2: Schwingungsspektrum von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ und Vergleich mit den Werten von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ und $(PPh_4)_2Ta_2OCl_{10}$.

*$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (D_{4h})				*$(PPh_4)_2Ta_2OCl_{10}$ (D_{4h}) (28)			
cm^{-1}	IR-Int.	Zuordnung	Rasse	cm^{-1}	IR-Int.	Zuordnung	Rasse
904	sst	ν_{as}NbNNb	A_{2u}	783	sst	ν_{as}TaOTa	A_{2u}
				330	sst	$\nu_{s}TaCl_4$	A_{2u}
				319	Sch		
				301	sst	ν_{as}TaCl'	A_{2u}
245	m	$\nu_{as}NbBr_4$	E_u	280	m-st	$\nu_{as}TaCl_4$	E_u
211	s	δNbBr		272			
197	st	δNbNNb	E_u	203	s	δTaCl	
176	Sch			169	st	δTaOTa	E_u
170	Sch	δNbBr		145	sst		
156	sst			93	ss	δTaCl	
131	Sch			88			
				45	s	Gitterschwingung	

Fortsetzung Tab. 2.

$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (Dreimassenmodell)				$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (Dreimassenmodell)(15)			
cm^{-1}	IR-Int.	Zuordnung	Rasse	cm^{-1}	IR-Int.	Zuordnung	Rasse
3145	st	$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$	F_2	3140	sst	$\nu_{as}(NH(\nu_3)$	F_2
3020	Sch	$\nu_2 + \nu_4$	-	3045	Sch	$\nu_2 + \nu_4$	-
1390	sst	$\delta_s(HNH)$ (ν_2)	F_2	1405	sst	$\delta_s(HNH)$ (ν_2)	F_2
904	sst	$\nu_{as}NbNNb$	Σ_u	985	st	$\nu_{as}TaNTa$	Σ_u
245	m	$\delta NbNNb$	Π_u	735	m-st	$\delta TaNTa$	Π_u
				294	s	2 x $TaBr_{ax}$	-
211	s	$\nu_{as}NbBr_4$	E	208	st	$\nu_{as}TaBr_4$	E
197	st	ν_sNbBr_4(?)	A_1	202	st	ν_sTaBr_4	A_1
190	st	?					
176	Sch	?					
170	Sch	?					
156	sst	$\nu NbBr_{ax}$	A_1	153	sst	$\nu TaBr_{ax}$	A_1

*Schwingungen nur der Anionen $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ und $Ta_2OCl_{10}^{2-}$.

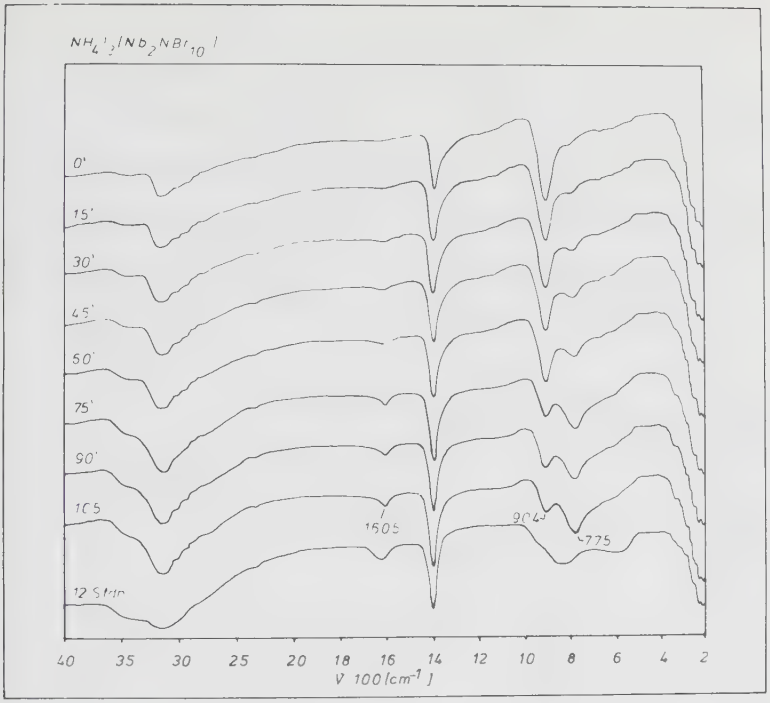


Abb. 7: Infrarotspektren von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$. Verfolgung der Hydrolyse an Luft. Die Spektren sind im zeitlichen Abstand von 15 Minuten registriert worden.

Das Ramanspektrum des pulverförmigen $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ im Bereich von 50 - 600 cm^{-1} ist in Abbildung 8 wiedergeben. Entsprechend dem Dreimassenmodell für das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$, in dem die Nb=N=Nb-Brückenschwingungen von den $NbBr_5$-Gruppierungen nicht beeinflußt werden, sind im Ramanspektrum zehn Schwingungen zu erwarten. Eine gehört zur Nb=N=Nb - Brücke (ν_sNbNNb), die restlichen neun zur $NbBr_5$- Gruppe.

Im Ramanspektrum werden jedoch nur vier Schwingungen beobachtet. Als Ursache für die kleinere Anzahl von beobachteten Schwin-

gungen könnte eine zufällige Entartung oder eine zu geringe Intensität einiger Banden angenommen werden.

Da Obertöne von infrarotaktiven Schwingungen im Raman auftreten können, ist anzunehmen, daß die Bande bei 335 cm^{-1} ein Oberton zu 170 cm^{-1} (FIR-Spektrum) ist. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß 335 cm^{-1} für eine $NbBr_5$-Valenzschwingung zu hoch ist. Beispielweise erscheint die höchstliegende $RuBr_4$-Valenzschwingung des $RuNBr_4^-$ bei 224 cm^{-1} (18,34).

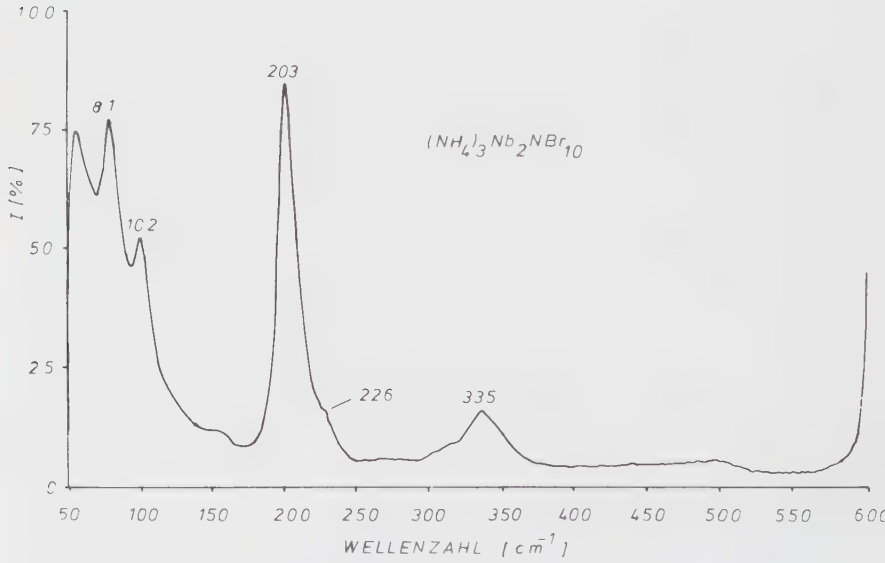


Abb. 8: Ramanspektrum von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (fest). Erregerlinie 647.1 nm.

Verglichen mit dem Spektrum des Anions $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ (15) werden Schwingungen bei 226 cm^{-1} und 203 cm^{-1} erwartet. Die Schulter bei 226 cm^{-1} würde somit der symmetrischen $NbBr_2$-Valenzschwingung angehören, die sehr intensive Bande bei 203 cm^{-1} der

symmetrischen Valenzschwingung $\nu_s Nb_2N$. Eine Frequenzerniedrigung von 228 cm^{-1} ($\nu_s Ta_2N$) auf 203 cm^{-1} ($\nu_s Nb_2N$) bestätigt das Vorliegen einer stärkeren Metall-Stickstoff-Bindung im $Ta_2NBr_{10}^{3-}$. Bei der infrarotaktiven Schwingung $\nu_{as} M_2N$ (M = Ta, Nb) sind die Verhältnisse analog.

Im $K_3Ru_2NBr_8(OH_2)_2$ werden die Absorptionen bei 115 bis 63 cm^{-1} als δXMX zugeordnet (29).

Dies würde die beiden Schwingungen bei 102 cm^{-1} bzw. 81 cm^{-1} erklären.

In Tabelle 3 sind die beobachteten Schwingungen im Raman-Spektrum von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ mit den Werten von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ und $K_3Ru_2NBr_8(OH_2)_2$ verglichen.

Tab. 3: Ramanspektrum (50 - 600 cm^{-1}) der Ionen $Nb_2NBr_{10}^{3-}$, $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ und $Ru_2NBr_8(OH_2)_2^{3-}$.

$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$				$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$				$K_3Ru_2NBr_8(OH_2)_2$	
cm^{-1}	RA-Int.	Zuordng.	Rasse	cm^{-1}	RA-Int.	Zuordng.	Rasse	cm^{-1}	Zuordng.
335	s	2 x 170 (Oberton)	-					392	$\nu_s Ru_2N$
226	Sch	$\nu_s NbBr_2$	B_1	251	s	$\nu_s TaBr_2$	B_1	186	$\nu RuBr$
203	sst	$\nu_s Nb_2N$	Σ_g	228	m-st	$\nu_s Ta_2N$	Σ_g	174	$\delta BrRuN$
102	st	$\delta BrNBr$		208	m	$\nu_{as} TaBr_4$	E	166	
81	st							115	
								109	$\delta BrRuBr$
								72	
								63	

2.4. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$

2.4.1. Kristalldaten von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$

$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ fällt neben einigen Einkristallen überwiegend als mikrokristallines Pulver an.

In eine ausgeheizte Glaskapillare (Ø = 0.3 mm) wurde unter Schutzgas das sehr hydrolyseempfindliche Pulver abgefüllt und eine Guinier - Aufnahme ($Cu_{K\alpha 1}$) angefertigt. Dabei ergab die Indizierung des Röntgendiagramms (s.Kap.C Tab.30) die Identität des Substanzpulvers mit den Einkristallen.

Unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (s. Kap.C Abb. 38) wurde ein plättchenförmiger Einkristall mit der Abmessung 0.175 x 0.05 x 0.22 mm^3 abgefüllt und Buerger - Präzessionsaufnahmen erstellt. Aus den aufgenommenen Schichten [hk0] und [hk1] ergab sich die Laue-Symmetrie 4/mmm.

Die systematischen Auslöschungen

$$0kl: \quad k + l = 2n + 1$$

$$hhl: \quad l = 2n + 1$$

führten auf die Raumgruppe P4/mnc (Nr. 128) (20).

Mithilfe des Einkristalldiffraktometers (36) wurden die Gitterkonstanten genau vermessen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

In Tabelle 4 sind die Kristalldaten von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ im Vergleich zu jenen von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) angegeben.

Tab. 4: Kristalldaten von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ und Vergleich mit den Werten von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14). Standardabweichungen in Klammern.

	$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$	$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$
a [pm]	727.8(5)	726.9(3)
c [pm]	1932.8(6)	1919.0(1)
V [$pm^3.10^6$]	1023.9(0)	1013.97
Raumgruppe	P4/mnc	P4/mnc
Z	2	2
ρ_x	3.415	4.03

2.4.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$

Der für die Buerger-Präzessionsaufnahmen abgefüllte Kristall (s. 2.3.1) wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (36) vermessen. Im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3^o$ bis $\Theta = 34^o$ wurden alle Reflexe des reziproken Gitters erfaßt. Nach der LP-Korrektur der 4124 gemessenen Reflexe und der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 1054 Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$. $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ ist isotyp zu der geordneten Form von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) (s. 2.3.1 Tab.4). Demzufolge war es leicht möglich durch Auswertung der Harker-Symmetrien einer Pattersonsynthese (37) die Lagen der Niob- und Bromatome zu ermitteln.

Bei Übernahme der Ortskoordinaten der Atome der geordneten Phase von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) ließ sich das Strukturmodell mit isotropen Temperaturfaktoren aller Atome bis auf einen Gütefaktor von *R = 12.8% verfeinern.

Nach der Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren für die Schweratome Nb und Br sank der R-Wert auf 7.8%.

Anschließend wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm Difabs (37, 38) durchgeführt.

Dieses Rechenprogramm ist bei gelösten Strukturen anwendbar, da es eine vorausgehende Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren für alle Atome voraussetzt. Demzufolge wurde mit dem rohen Datensatz (ohne Mittelung über die symmetrieverknüpften Reflexe des reziproken Gitters) eine Verfeinerung durchgeführt. Dazu wurden die erhaltenen Ortskoordinaten aus der ersten oben erwähnter Verfeinerung (R = 12.8%) benutzt. Erwartungsgemäß verschlechterte sich der R-Wert hierbei auf 14.5%.

Es folgte die empirische Absorptionskorrektur. Mit dem korrigierten Datensatz und isotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ergab die Verfeinerung der Struktur nun einen R-Wert von 9.2%.

Der R-Wert sank auf 4.5% nach der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nb- und Br-Atome.

Erst in diesem Stadium der Verfeinerung wurde die Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters durchgeführt.

Eine abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperatur -

---

*Es gilt die Definition $R = \frac{\Sigma||Fo|-|Fc||}{\Sigma|Fo|} \cdot 100$

faktoren für alle Schweratome führte auf den endgültigen Gütefaktor von R = 3.1%. Dabei wurden die Temperaturfaktoren aller Leichtatome freigegeben.

In den Tabellen 5 -7 sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome, sowie wichtige Abstände und Winkel zusammengefaßt.

Tab.5: Orts- und Temperaturparameter der Atome von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Punktlage	x	y	z	B [$pm^2.10^4$]
Nb	4e	0	0	0.0955(1)	1.38(2)
Br(1)	16i	0.1869(2)	0.2919(2)	0.10469(7)	2.91(2)
Br(2)	4e	0	0	0.2387(1)	2.66(5)
NH_4(1)	2b	0	0	0.5	1.6(4)
NH_4(2)	4d	0	0.5	0.25	3.2(4)
N	2a	0	0	0	2.1(5)

Tab. 6: Anisotrope Temperaturparameter U_{ij} der Nb- und Br-Atome im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$. Standardabweichungen in Klammern. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}.h^2.a^{*2} + U_{22}.k^2.b^{*2} + U_{33}.l^2.c^{*2} + 2U_{12}.h.k.a^*.c^* + 2U_{23}.k.l.b^*.c^* + 2U_{13}.h.l.a^*.c^*)]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nb	0.0172(5)	U_{11}	0.0181(8)	0	0	0
Br(1)	0.0395(6)	0.0284(5)	0.0426(5)	-0.0158(5)	0.0134(7)	-0.0104(7)
Br(2)	0.043(2)	U_{11}	0.015(1)	0	0	0

Tab. 7: Wichtige interatomare Abstände und Winkel im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in der Raumgruppe P4/mnc. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Nb-N	184.5(2)	Nb-N-Nb	180.00(0)
Nb-Br(1)	252.9(1)	N-Nb-Br(2)	180.00(0)
Nb-Br(2)	276.9(1)	Br(1)-Nb-Br(1')	90.00(0)
Br(1)-Br(1')	356.8(2)	Br(1)-Nb-Br(2)	85.96(5)
Br(1)-Br(2)	361.6(2)	N-Nb-Br(1)	94.04(5)
Br(1)-N	323.4(1)		
NH_4(1)-Br(1'')	340.3(1)		
NH_4(2)-Br(1)	346.9(1)		
NH_4(2)-Br(2)	364.6(0)		
NH_4(2)-Br(1')	419.5(1)		

2.4.3. Diskussion der Struktur

In Abbildung 9 ist das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ dargestellt. Das Anion besteht aus zwei eckenverknüpften Oktaedern, wobei die Verknüpfung über das im Symmetriezentrum liegende Nitrido-Stickstoff-Atom erfolgt. Wegen der Niob-Stickstoff-Mehrfachbindung sind beide Oktaeder ekliptisch zueinander orientiert, so daß für das Anion D_{4h}-Symmetrie (kristallographisch 4/m) resultiert. Demzufolge ist auch die Anordnung Br_{ax}-Nb-N-Nb-Br_{ax} linear und symmetrisch.

Die auf der vierzähligen Hauptachse liegenden Niob-Atome rükken um 17.8 pm in Richtung des Nitridostickstoffs aus der ideal quadratisch-planaren Umgebung der äquatorialen Bromatome

heraus; dadurch wird eine geringe Verzerrung der Oktaeder bewirkt, so daß auch der Winkel Br(1)-Nb-N-Nb-Br(2) = 86.96° gegenüber dem idealen Wert verkleinert ist.

Diese Oktaederverzerrung wird in gleicher Weise im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ und im $K_4Ru_2NCl_8(OH_2)_2$ (31) sowie in allen weiteren analog gebauten Komplexen beobachtet.

In Verbindungen mit terminalen Nitridoliganden wie z.B. $OsNCl_5^{2-}$ (31) ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt. In den Komplex $K_4Ru_2NCl_8(OH_2)_2$ und $OsNCl_5^{2-}$ sind die Bindungen $M\text{-}Cl_{äq}$ gleich lang. Die Ru-N-Doppelbindung ist mit 172 pm erwartungsgemäß länger als die Os-N-Dreifachbindung (161.4 pm). Wegen der größeren Abstoßung $N\text{-}Cl_{äq}$ ist auch der Bindungswinkel $Cl_{ax}\text{-}M\text{-}Cl_{äq}$ im Rutheniumkomplex mit 85.3° größer als im Osmiumkomplex (83.5°).

Die Anionen im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) und im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ haben nahezu gleiche Abstände und Winkel. Im $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ ist das Tantalatom um 18.2 pm aus der Äquatorebene der vier Halogenatome herausgerückt. Der Metall-Stickstoff-Abstand Ta-N = 184.9 pm ist mit dem Abstand Nb-N = 184.5 pm identisch. Ebenfalls vergleichbar sind die Abstände $M\text{-}Br_{äq}$ mit $Ta\text{-}Br_{äq}$ = 251.4 pm und $Nb\text{-}Br_{äq}$ = 252.9 pm, sowie die nichtbindenden Abstände $N\text{-}Br_{äq}$ mit 323 pm im Tantalkomplex und 323.4 pm in der Niobverbindung.

Dadurch sind auch die Bindungswinkel Br(1)-M-Br(2) mit 85.91° (M = Ta) und 85.96° (M = Nb) im Bereich der Fehlergrenze gleich groß.

Analog zum $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) kann die Metall-Stickstoff-Bindung mit 184.5 pm als Doppelbindung mit einem sp-hybridi-

sierten Stickstoffatom interpretiert werden. Zur Bildung der beiden Nb-N-Bindungen stehen die sp-Hybridorbitale des Stickstoffs sowie die d^2sp^3-Orbitale der Niobatome zur Verfügung. Formal ist der Nitridostickstoff dreifach negativ geladen und verfügt dadurch über vollbesetzte p_x- und p_y- Orbitale . Sie bilden mit den Orbitalen d_{xz} und d_{yz} der Niobatome zwei entartete d_Π-p_Π-d_Π-Dreizentren-Molekülorbitale, die jeweils mit einem Elektronenpaar besetzt sind.

Damit wird die lineare und symmetrische Anordnung Nb=N=Nb , sowie die ekliptische Anordnung der äquatorialen Bromatome erzwungen.

In Übereinstimmung mit allen anderen Nitridokomplexen wirkt sich auch hier der Transeffekt der Nb-N-Π-Bindung aus. Dementsprechend sind die Bindungen $Nb\text{-}Br_{ax}$ mit 276.9 pm 24 pm länger als die Abstände $Nb\text{-}Br_{äq}$ mit 252.9 pm.

Gegenüber der Bindungslänge Nb-Br = 246 pm im Molekül $NbBr_5$ (39) ist auch der Abstand zu den äquatorialen Br - Atomen deutlich verlängert. Hierbei wirkt sich sowohl die größere Koordinationszahl im $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ als auch die unkompensierte Ladung aus, die zu einer erhöhten Abstoßung der Halogenatome führt. Im PPh_4NbBr_6 (40) ist der mittlere Abstand Nb-Br = 250.2 pm etwas kleiner als $Nb\text{-}Br_{äq}$ im $Nb_2NBr_{10}^{3-}$, da hier nur ein einfach negativ geladenes Anion vorliegt.

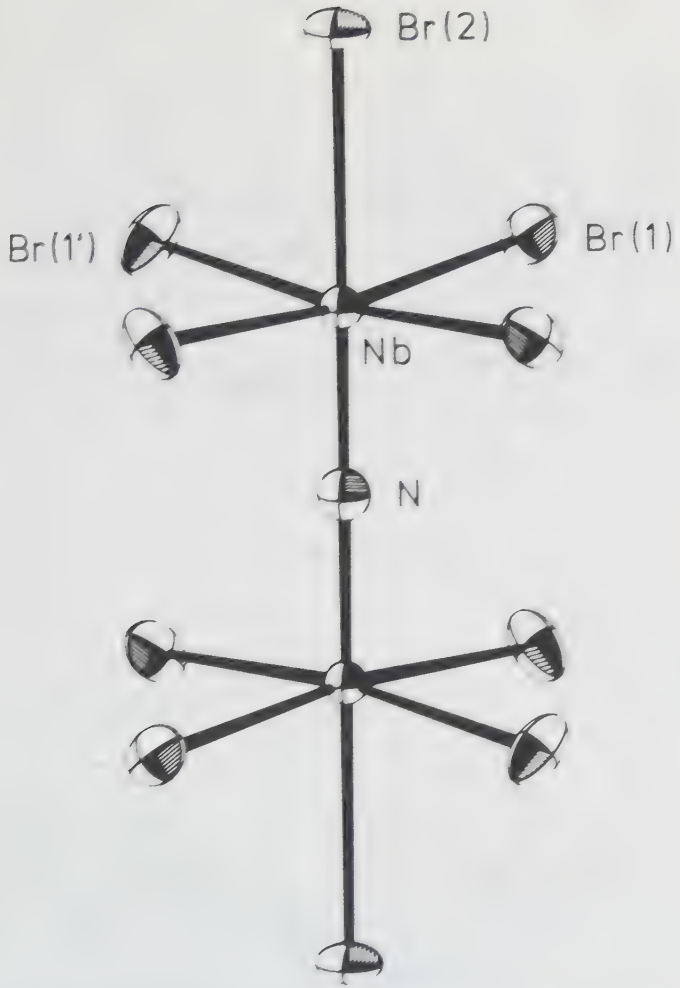


Abb. 8: Struktur des Decachloro-ditantal-carbonats (IV) $Na_2Nb_2Br_{10}^{3-}$.
Abbildung 10 stellt die Elementarzelle der Kristallstruktur von $Na_{4,8}Nb_2Br_{12}$ dar. In Abbildung 11 ist der entsprechende Ausschnitt wiedergegeben.

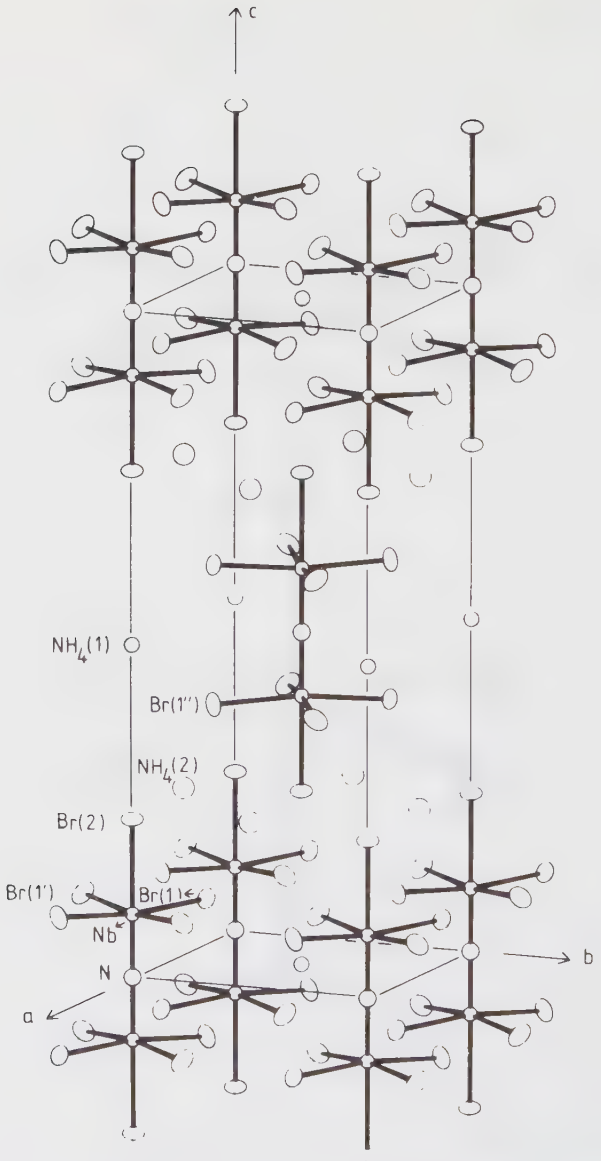


Abb. 9: Elementarzelle der Kristallstruktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in P4/mnc.

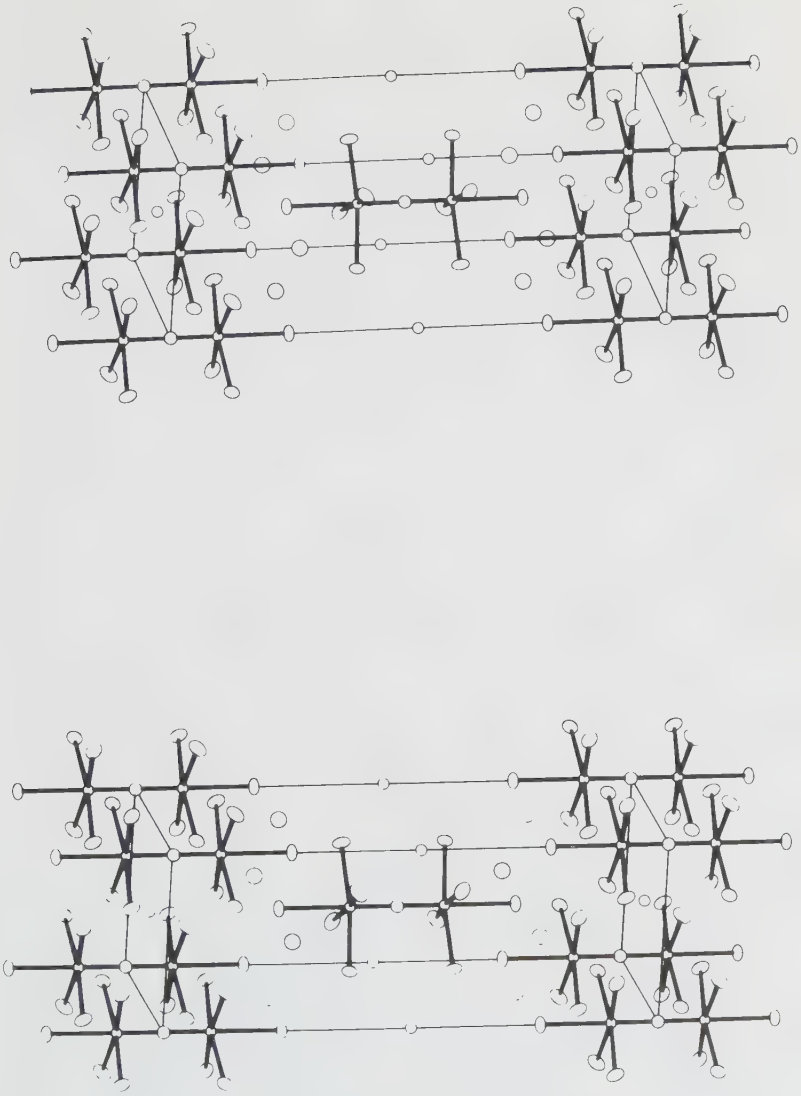


Abb. 11: Stereobild der Elementarzelle von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in P4/mnc.

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$. Die Anionen $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ sind parallel zur Richtung [001] angeordnet; das Nitrido-Stickstoff-Atom besetzt die Lagen 0,0,0 und 1/2,1/2,1/2.

Die NH_4^+-Ionen sind auf zwei kristallographisch verschiedenen Lagen in 0,0,1/2 und 1/2,1/2,0 sowie 0,1/2,1/4; 1/2,0,1/4 ; 0,1/2,3/4 und 1/2,0,3/4 verteilt.

Die Schwerpunkte der Anionen als auch der Kationen sind wie in einer innenzentrierten Struktur angeordnet. Die Unterschiede zur idealen Innenzentrierung der Gesamtstruktur gehen aus Abbildung 12 hervor.

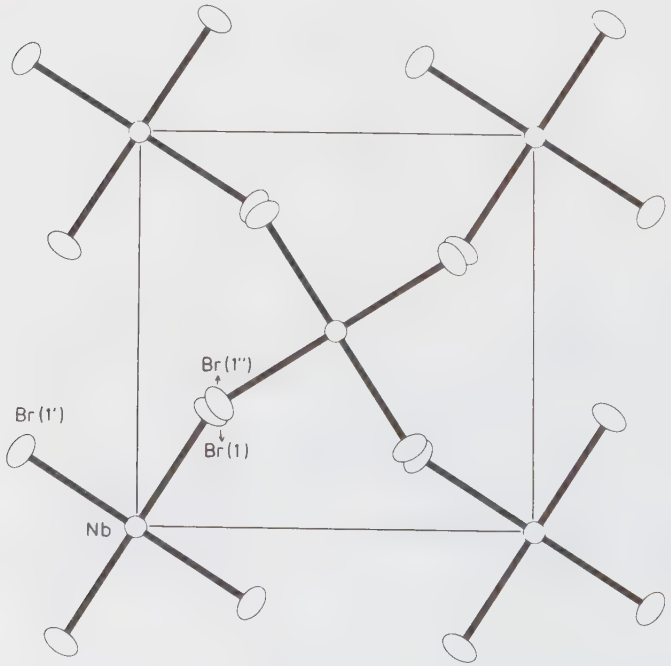


Abb. 12: Elementarzelle von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in der Blickrichtung [001].

Dabei sind zur besseren Übersicht nur die ekliptischen Nb_2Br_8-Einheiten eingezeichnet.

Die Ionen $NH_4(1)$ sind in Form eines leicht gestreckten Würfels von acht nächsten Bromatomen im Abstand von 340.3 pm umgeben.

Das Koordinationspolyeder der Kationen $NH_4(2)$ ist ebenfalls ein Würfel, welcher allerdings eine stärkere Verzerrung aufweist. Seine Punktsymmetrie reduziert sich zu D_2. Vier deutlich weiter entfernte Bromatome, die mit einem Abstand $NH_4(2)$-Br(1') =419.5 pm nur noch bedingt zur Koordinationssphäre gerechnet werden können, vervollständigen den Würfel zu einem verzerrten Kuboktaeder.

2.5. Weitere Phasen im System $NbBr_5/NH_4Br$

Unter den beschriebenen Synthesebedingungen von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (s. 2.1) wurden zusätzlich zwei Phasen beobachtet, die sich nicht reproduzieren ließen.

Aus den in geringer Menge erhaltenen Kristallen wurden einige unter Schutzgas in ausgeheizte Glaskapillaren (Ø = 0.3 mm) abgefüllt und bei tiefer Temperatur untersucht.

Mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers (36) wurden die Gitterkonstanten (s.Tab.8) mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung genau vermessen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Eine Strukturlösung blieb erfolglos. Für die orthorhombische Modifikation wurde zunächst die Raumgruppe Pnma (Nr.62) (20) angenommen. Auch mit einer Symmetrieerniedrigung zu $Pna2_1$ (Nr. 33) (20) blieb die Struktur ungelöst.

Im Fall der triklinen Modifikation sind zwei Raumgruppen möglich. Ein plausibles Strukturmodell konnte in den Raumgruppen P1 (Nr. 1) (20) und P$\bar{1}$ (Nr. 2) (20) nicht erhalten werden.

Tab. 8: Kristalldaten weiterer Phasen im System $NbBr_5/NH_4Br$ Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem:	Orthorhombisch	Triklin
Temperatur (^oC)	-80	-90
a [pm]	612.6(0)	645.0(0)
b [pm]	1286.0(0)	706.2(2)
c [pm]	1864.9(0)	990.9(0)
α [Grad]	90	66.5(7)
β [Grad]	90	70.9(3)
γ [Grad]	90	63.8(0)
Zellvolumen [$pm^3.10^6$]	1469.1(8)	351.5(1)
Raumgruppe	$Pnma/Pna2_1$	P1/P$\bar{1}$

2.6. Synthese und Eigenschaften von NH_4NbOBr_4

NH_4NbOBr_4 ließ sich als eine vierte Phase im System $NbBr_5/NH_4Br$ reproduzierbar erhalten und zwar bei einem Ansatz von $NbBr_5/NH_4Br$ im Molverhältnis 1:1.3, d.h. mit 2/3 NH_4Br-Unterschuß bezogen auf die erforderliche Menge zur Bildung von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (Gl. 2.1) und einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei 420^{o}in einer abgeschmolzenen Glasampulle.
Beim langsamen Abkühlen des Reaktionssystems entsprechend

2.3 , fällt das Ammoniumtetrabromooxoniobat(V) in Form sehr luftempfindlicher, hellroter Kristallprismen an.

$$2\ NbBr_5 + SiO_2 + 2\ NH_4Br \xrightarrow{420^{o}} 2\ NH_4NbOBr_4 + SiBr_4 \qquad (2.3)$$

Die Bildung von NH_4NbOBr_4 lässt sich durch die Elementaranalyse (s. Kap.C 3.3) sowie spektroskopische Untersuchungen bestätigen.

2.7. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am NH_4NbOBr_4

Abbildung 13 zeigt das IR-Spektrum von NH_4NbOBr_4. Das aufgenommene FIR-Spektrum (Abb. 14) ergab keine gute Auflösung , dennoch sind die erwarteten Schwingungen für das Anion $NbOBr_4^-$ enthalten.

In Tabelle 9 werden die beobachteten Frequenzen und ihre Zuordnung mit den entsprechenden Werten von $AsPh_4RuNBr_4$ (34) verglichen.

Das Anion $NbOBr_4^-$ besitzt die Punktsymmetrie C_{4v}. Zu erwarten sind neun Normalschwingungen der Rassen $3A_1 + 2B_1 + 1B_2 + 3E$, wobei nur die der Rassen A_1 und E infrarotaktiv sind, während im Ramanspektrum alle Schwingungen auftreten können (2).

Die sehr starke Absorption bei 793 cm^{-1} entspricht der NbO - Valenzschwingung, welche im charakteristischen Bereich von 650 - 900 cm^{-1} für eine Verbindung mit Metall-Sauerstoff - Brücken auftritt (23, 24). Im $NbOBr_3$ wird sie bei 747 cm^{-1} beobachtet (s. 2.1).

Als weitere Schwingungen der Rasse A_1 werden die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s NbBr_4$ bei 228 cm^{-1} bzw. die "out-of-plane"-

Deformationsschwingung ($\Pi ONbBr_4$) bei 152 cm^{-1} beobachtet. Der Rasse E entsprechen die antisymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as}NbBr_4$ (293 cm^{-1}), die entartete "out-of-plane" - Deformatiosschwingung $\Pi d\ ONbBr_4$ = 210 cm^{-1} und die antisymmetrische Deformationsschwingung $\delta_{as}NbBr_4$ bei 93 cm^{-1}. Alle schon früher diskutierten Schwingungen der Ammoniumgruppe im Bereich von 3150 - 1395 cm^{-1} sind ebenfalls vertreten.

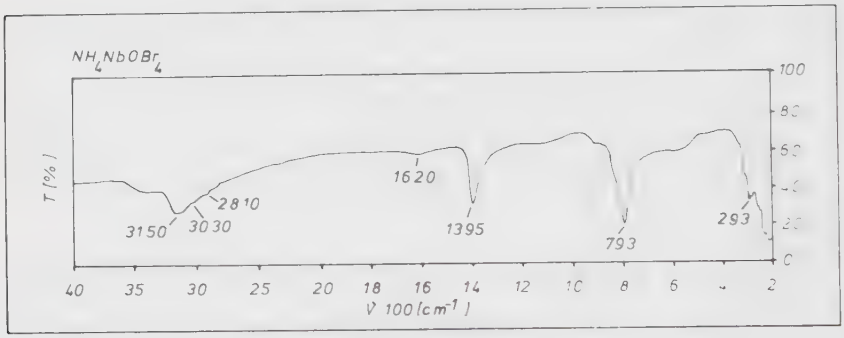


Abb. 13: Infrarotspektrum von NH_4NbOBr_4 in KBr.

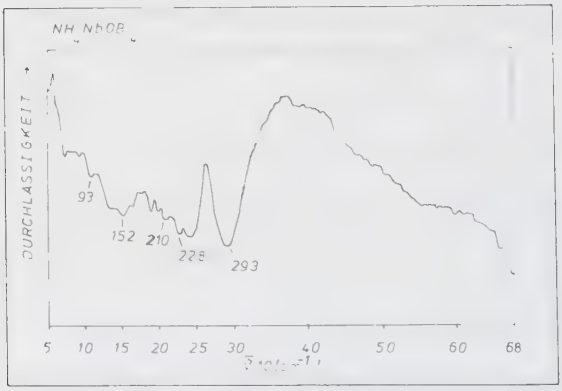


Abb. 14: FIR-Spektrum von NH_4NbOBr_4 in Polyethylen.

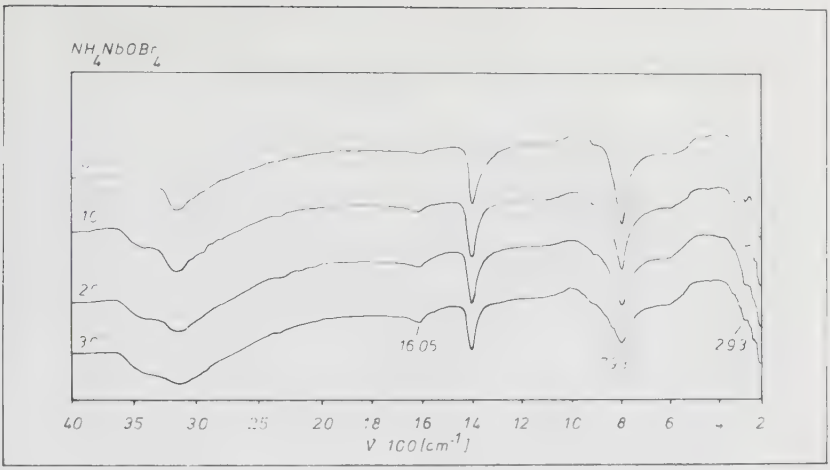
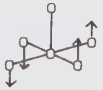


Abb. 15: Infrarotspektren von NH_4NbOBr_4 unter Hydrolyse an Luft in KBr.

Analog zum $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ wurde die Zersetzung von NH_4NbOBr_4 im KBr-Preßling an Luft verfolgt. Dazu wurden IR-Spektren im Zeitintervall von 10 Minuten aufgenommen. Abbildung 15 stellt vier solche Spektren zusammen.

Beim Beispiel von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (s. 2.2) wurde stufenweise die Nb_2N-Valenzschwingung (904 cm^{-1}) durch die NbO-Schwingung bei 775 cm^{-1} ersetzt, welche der im NH_4NbOBr_4 sehr naheliegt. Die Hydrolyseempfindlichkeit der $NbOBr_4^-$ -Gruppierung ist durch den Intensitätsabfall der νNbO- bzw. der entarteten $\nu dNbBr_4$ - Bande (293 cm^{-1}) charakterisiert. Während die Banden der NH_4^+-Schwingungen erhalten bleiben, verstärkt sich die zusätzliche beobachtete Schwingung δH_2O bei 1605 cm^{-1}.

Tab. 9: Zuordnung der beobachteten Schwingungen von $^{*}NH_4NbOBr_4$ im IR-/FIR-Bereich und Vergleich mit den Werten von $AsPh_4RuNBr_4$ (34).

Zuordnung	Schwingungsbilder (18)	Rasse	NH_4NbOBr_4 cm^{-1}/IR-Int.	$RuNBr_4^-$ Zuordnung	cm^{-1}
$\nu_1(\nu NbO)$		A_1	793/sst	$\nu_1(\nu RuN)$	1088
$\nu_2(\nu_s NbBr_4)$		A_1	228/s	$\nu_2(\nu_s RuBr_4)$	224
$\nu_3(\Pi ONbBr_4)$		A_1	152/s	$\nu_3(\Pi NRuBr_4)$	156
$\nu_7(\nu d\ NbBr_4)$		E	293/s	$\nu_7(\nu d\ RuBr_4)$	304
$\nu_8(\Pi d\ NbBr_4)$		E	210/s	$\nu_8(\Pi d\ RuBr_4)$	211
$\nu_9(\delta d\ NbBr_4)$		E	93/ss	$\nu_9(\delta d\ RuBr_4)$	98

*Die Schwingungen des NH_4^+-Ions sind dem $(NH_4)_2NbOCl_5$ Analog (s. Tab. 1).

Abbildung 16 zeigt das Ramanspektrum von NH_4NbOBr_4 - Pulver. In Tabelle 10 ist die entsprechende Zuordnung im Vergleich mit dem Spektrum von $AsPh_4RuNBr_4$ (34) angegeben.

Die Schwingungen der Rassen B_1 ($\delta_{as}NbBr_4$ = 101 cm^{-1}) und B_2 ($\delta_s NbBr_4$ = 132 cm^{-1}) treten im erwarteten Frequenzbereich auf. Die nicht beobachtete Schwingung $\nu_{as}NbBr_4$ der Rasse B_1 besitzt vermutlich zu geringe Intensität.

Von allen infrarotaktiven Schwingungen, die auch im Raman - spektrum auftreten können, ist nur die sehr starke Bande - Πd $NbBr_4$ (210 cm^{-1}) der Rasse E im Spektrum vertreten.

Die schwache Bande bei 119 cm^{-1} kann nicht zugeordnet wer - den. Sie fehlt auch im Spektrum von $RuNBr_4^-$.

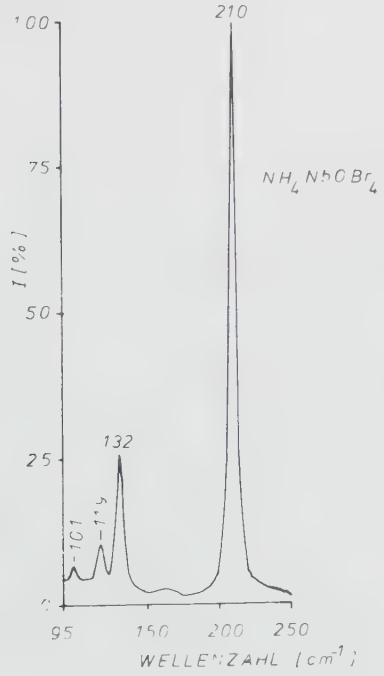


Abb. 10: Ramanspektrum von NH_4NbOBr_4 (fest). Erregerlinie 647.1 nm.

Tab. 16: Beobachtete Frequenzen im Ramanspektrum (95 - 250 cm^{-1}) von NH_4NbOBr_4 und Vergleich mit den Werten von $AsPh_4RuNBr_4$ (34).

NH_4NbOBr_4				$AsPh_4RuNBr_4$			
cm^{-1}	RA-Int.	Zuordng.	Rasse	cm^{-1}	RA-Int.	Zuordng.	Rasse
210	sst	$\nu_8(\Pi dNbBr_4)$	E	211	-	$\nu_8(\Pi dRuBr_4)$	E
132	m	$\nu_6(\delta_s NbBr_4)$	B_2	128	-	$\nu_6(\delta_s RuBr_4)$	B_2
119	s	?	-		-	-	-
101	ss	$\nu_5(\delta_{as} NbBr_4)$	B_1	103	-	$\nu_5(\delta_{as} RuBr_4)$	B_1

2.8. Strukturbestimmung von NH_4NbOBr_4

2.8.1. Kristalldaten und Raumgruppe von NH_4NbOBr_4

NH_4NbOBr_4 fällt unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen (s. 2.5) in Form von hellroten Kristallprismen an.
Unter strengem Luftausschluß (s. Kap.C Abb. 38) wurde ein Einkristall der Abmessungen 0.10 x 0.15 x 0.50 mm^3 in einer ausgeheitzten Glaskapillare (Ø = 0.3 mm) versiegelt und Buerger - Präzessionsaufnahmen mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung bei -50 °C angefertigt. Aus den aufgenommenen Schichten [hk0] und [hk1] ergibt sich ein monoklines Kristallsystem und der Bravais-Typ C.
Anhand der systematischen Auslöschungen

hkl: h + k = 2n + 1

ergeben sich drei mögliche Raumgruppen und zwar C2 (Nr. 5), Cm (Nr. 8) und C2/m (Nr. 12) (20).

Mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers (36) wurden die Gitterkonstanten genau vermessen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Die entsprechenden Kristalldaten sind in Tabelle 11 angegeben.

Tab. 11: Kristalldaten von NH_4NbOBr_4. Standardabweichungen in Klammern.

a [pm]	1270.2(1)
b [pm]	1384.7(8)
c [pm]	773.3(9)
ß [Grad]	114.4(2)
V [$pm^3.10^6$]	1238.7(0)
*Z	8
mögliche Raumgruppen	C2, Cm, C2/m

*Vergleich mit $WOBr_4$ (41).

Zur Anfertigung einer Guinieraufnahme ($Cu_{K\alpha 1}$-Strahlung) wurden unter Argon verriebene Kristalle in eine ausgeheizte Glaskapillare (Ø =0.3 mm) abgefüllt. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Beugungsdiagramm, dem die aus den Einkristalluntersuchungen erhaltenen Gitterkonstanten zugrunde gelegt wurden (s. Kap.C Tab.31).

2.8.2. Bestimmungsversuch und Verfeinerung der Struktur von NH_4NbOBr_4

Der für die Buerger-Präzessionsaufnahmen benutzte Kristall (s. 2.7.1) wurde auf dem automatischen Einkristalldiffrak - tometer (36) im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3^o$ bis $\Theta = 37^o$ vermessen.

Nach der LP-Korrektur der 5432 erfaßten Reflexe und der Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters, verblieben 3990 Reflexe mit $I>3\sigma(I)$.

Die Auswertung der Harker-Symmetrien einer Pattersonsynthese (37) legte für das Nb-Atom die Koordinaten 0.0137, 0.1280 , 0.2725 und die Raumgruppe C2/m nahe. Die Verfeinerung führte jedoch auf einen Gütefaktor von R = 54.4%.

Auch durch Anwendung der Direkten Methoden (37) konnte bisher kein plausibles Strukturmodell gefunden werden.

3. Das System NbI_5/NH_4I

3.1. Vorbemerkung

Analog der Darstellung von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$, $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) und $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ (s. 5.1) sollte $(NH_4)_3Nb_2NI_{10}$ durch Ammonolysereaktion von NbI_5 mit NH_4I erhältlich sein.
Dazu wurde frisch dargestelltes NbI_5 mit sublimiertem NH_4I unter strengstem Luftausschluß gemäß der Reaktionsgleichung 3.1 im Molverhältnis 1:2 in einer zuvor ausgeheizten Glasampulle unter Vakuum eingeschmolzen.

$$2\ NbI_5 + 4\ NH_4I \xrightarrow{350\text{-}410^{\circ}} (NH_4)_3Nb_2NI_{10} + 4\ HI \qquad (3.1)$$

Da NbI_5 unter Normaldruck bei 400° schmilzt (21), wurde die Reaktionstemperatur zwischen 350 und 410° während einer Woche aufrechterhalten.
Nach langsamer Abkühlung und Aufsprengung der Reaktionsam - pullen unter Schutzgas (s. Kap.C Abb. 37), deutete das erhaltene HI auf eine Ammonolysereaktion hin. Jedoch konnte die Bildung von $(NH_4)_3Nb_2NI_{10}$ durch spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen nicht eindeutig nachgewiesen werden.
Erneute Untersuchungen in einer Glasampulle, die für 24 Stunden in einen Temperaturgradienten von 380° bis 430° gebracht wurde, führten zu metallisch glänzenden, äußerst hydrolyse - empfindlichen Kristallprismen. Davon wurde ein Einkristall der Abmessungen 0.50 x 0.55 x 0.60 mm^3 unter Argon in eine ausgeheizte Glaskapillare (Ø = 0.3 mm) eingeschmolzen und Buerger-Präzessionsaufnahmen angefertigt.
Hieraus ergab sich die Laue-Symmetrie 4/mmm und ein primiti-

ves Kristallgitter.

Durch Überprüfung der systematischen Auslöschungen

$$0kl: \quad k + l = 2n + 1$$

$$hhl: \quad l = 2n + 1$$

leitet sich die Raumgruppe P4/mnc (Nr. 128) bzw. P4nc (Nr. 104) (20) ab.

Die aus den Einkristallaufnahmen grob entnommenen Gitter - konstanten betragen

$$a = 778.9 \text{ pm}$$

$$c = 1194.0 \text{ pm}$$

Auffallend ist die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten a zu dem entsprechenden Wert von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (a = 727.85 pm). Beide kristallisieren tetragonal. Ebenfalls ist eine fast gleiche Intensitätsverteilung der erhaltenen Reflexe auf den Röntgenaufnahmen der Zonen [hk0] und [hk1] beider Verbindungen gegeben. Allerdings ist die Gitterkonstante c um etwa 38% kürzer als im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (c = 1932.86 pm). Dieser Sachverhalt kann durch Vorliegen von $(NH_4)_2NbI_4$ interpretiert werden. Die noch erfordelichen weiteren Untersuchungen konnten aus Zeit - gründen noch nicht zum Abschluß gebracht werden.

Aus dem System NbI_5/NH_4I wurden außerdem gut ausgebildete Kristalle von NH_4I_3 als Nebenprodukt erhalten, über deren Struktur im folgenden berichtet wird.

3.2. Das Ammoniumtriiodid, NH_4I_3

3.2.1. Bildung von NH_4I_3

Bei der Ammonolysereaktion zwischen NbI_5 und NH_4I im Molverhältnis 1:8 (s. 3.1) entstanden stabile dunkelrote Kristall-

prismen von NH_4I_3.

Diese Verbindung ist auch aus einer konzentrierten wässrigen Ammoniumiodidlösung und resublimiertem Iod zugänglich (42).

Cheesman und Finney (42) konnten die Kristallstruktur dieses Triiodids nur bis auf einen Gütefaktor R = 32% verfeinern , so daß eine Neubestimmung sinvoll erschien.

3.2.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am NH_4I_3

Im FIR-Spektrum von NH_4I_3 in Polyethylen (Abb. 17) treten drei Schwingungen auf, was einer asymmetrischen I_3^- - Gruppierung mit der Punktsymmetrie $C_{\infty v}$ entspricht, wie dies auch durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (s.3.2.3). Wäre das Triiodidanion symmetrisch ($D_{\infty h}$), so müßte Alternativverbot beobachtet werden und es dürften nur zwei infrarotaktive Schwingungen sowie eine dritte im Ramanspektrum auftreten (s. 2.2).

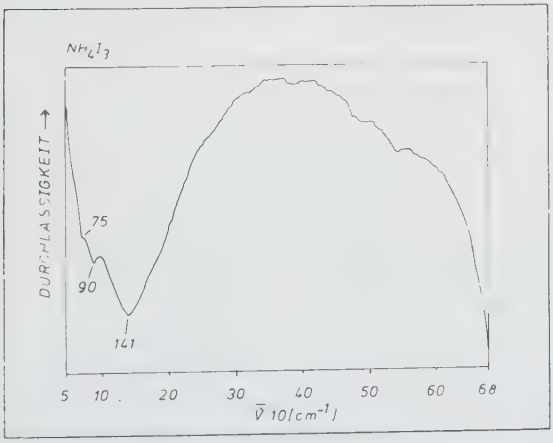
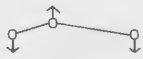


Abb. 17: FIR-Spektrum von NH_4I_3 in Polyethylen.

In Tabelle 12 ist die Zuordnung der Schwingungen des I_3^--Ions im NH_4I_3 mit dem CsI_3 und I_3^--Ions in Lösung verglichen.

Tab. 12: FIR-Spektrum von NH_4I_3 und Vergleich mit den Werten von CsI_3 (26) und I_3^- (in Lösung) (43).

	NH_4I_3			CsI_3	I_3^- (Lsng.)
	∡I-I-I=178.6°			∡I-I-I=175°	∡I-I-I=180°
Zuordng.	Schwingungs- der (18)	Rasse	cm^{-1}/IR-Int.	cm^{-1}	cm^{-1}
$\nu_1(\nu_s I_3)$	←o – o —— o→	A_1	90/s	103	114
$\nu_2(\delta I_3)$		A_1	75/Sch	69	52
$\nu_3(\nu_{as} I_3)$	←o – o >—< o	B_1	141/sst	149	145

3.2.3. Strukturbestimmung von NH_4I_3

3.2.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe von NH_4I_3

Ein unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen (s. 3.2.1) angefallener Einkristall der ungefähren Abmessungen 0.15 x 0.15 x 0.11 mm^3 wurde in einer Glaskapillare (Ø = 0.3 mm) versiegelt und Buerger-Präzessionsaufnahmen angefertigt ($Mo_{K\alpha}$-Strahlung). Im Unterschied zu den frühreren Angaben von Cheesman und Finney (1970) blieb der dem Röntgenstrahl ausgesetzte Einkristall unzersetzt.

Aus den aufgenommenen Schichten [hk0] und [hk1] ergab sich

orthorhombische Symmetrie und der Bravais - Typ P.

Die systematischen Auslöschungen

$$0kl: \quad k + l = 2n + 1$$

$$hk0: \quad h = 2n + 1$$

führten auf die Raumgruppe Pnma (Nr. 62) (20).

Die mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers (36) genau vermessenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 13 mit den entsprechenden Werten von Cheesman und Finney (42) verglichen.

Tab. 13: Kristalldaten von NH_4I_3. Standardabweichungen in Klammern.

	Diese Arbeit	Cheesman u. Finney (42)
a [pm]	1086.1(0)	1081.9
b [pm]	660.7(0)	664.0
c [pm]	958.1(0)	966.2
V [$pm^3.10^6$]	687.6	694.1
Raumgruppe	Pnma	Pnma
Z	8	8
ρ_x g/cm^3	7.704	-

3.2.3.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von NH_4I_3

Zur Strukturbestimmung diente der bereits für die Buerger-Präzessionsaufnahmen benutzte Einkristall. Er wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer (36) mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 0^o$ bis $\Theta = 33^o$ vermessen.

Nach der LP-Korrektur, einer empirischen Absorptioskorrek - tur (44), einer Extinktionskorrektur und der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters, verblieben von den 2892 vermessenen Reflexen 1387 unabhängige Intensitätswerte, die eine Intensität mit $I>3\sigma(I)$ aufwiesen. Durch Auswertung der Harker - Symmetrien einer Pattersonsynthese (37) ergaben sich die Lagen der Iodatome, die Positionen der Stickstoffatome folgten aus einer ansschließenden Differenzfouriersynthese.
Die Wasserstoffatome konnten nicht in einer Differenzfouriersynthese lokalisiert werden.
Das Strukturmodell ließ sich mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Iodatome bis auf einen Gütefaktor von *R=3.3% verfeinern.

In den Tabellen 14 und 15 sind die Orts- und Temperaturpa - rameter der Atome, sowie die wichtigsten Abstände und Winkel angegeben. Es folgt ein Vergleich mit den gefundenen Werten von Cheesman und Finney (42).

---

*Es gilt die Definition $R = \frac{\Sigma||Fo|-|Fc||}{\Sigma|Fo|} \cdot 100$

Tab. 14: Lageparameter und äquivalente Temperaturparameter [$pm^2.10^4$] der Atome im NH_4I_3. Standardabweichungen in Klammern. Werte ohne Standardabweichungen wurden fixiert.

$B_{eq} = (4/3)[\, B_{11}\, a^{*2} + \ldots + B_{12}\, a^{*} b^{*} \cos\gamma + \ldots]$

Diese Arbeit

	x	y	z	B_{eq}
I(1)	0.15673(8)	0.25	0.3469(1)	3.16(2)
I(2)	0.38121(8)	0.25	0.54828(9)	2.85(1)
I(3)	0.57916(8)	0.25	0.7352(1)	3.43(2)
N	0.853(1)	0.25	0.471(1)	3.9(2)

Cheesman und Finney (42)

	x	y	z
I(1)	0.1569 ± 0.0003	0.25	0.3471 ± 0.0003
I(2)	0.3812 ± 0.0002	0.25	0.5489 ± 0.0003
I(3)	0.5784 ± 0.0003	0.25	0.7352 ± 0.0003
N	0.8351 ± 0.0059	0.25	0.4704 ± 0.0068

Tab. 15: Wichtige interatomare Abstände und Winkel im NH_4I_3. Standardabweichungen in Klammern.

Diese Arbeit			
Abstände [pm]		Winkel [Grad]	
I(1) - I(2)	310.9(1)	I(1) - I(2) - I(3)	178.56(3)
I(2) - I(3)	279.8(1)		
I(1) - N	361.2(8), 369.0(8)		
I(2) - N	405.9(5)		
I(3) - N	375.9(8), 386.5(8)		
Abstände [pm]		Winkel [Grad]	
I(1) - I(2)	311.3(4)	I(1) - I(2) - I(3)	180.00
I(2) - I(3)	279.1(4)		
I(1) - N	362(7) , 368(7)		
I(3) - N	378(7) , 388(7)		

3.2.3.3. Diskussion der Struktur

Das Salz NH_4I_3 ist aus NH_4^+-Kationen und I_3^--Anionen aufgebaut (Abb. 18).

Der asymmetrische Aufbau des Triiodid-Ions geht aus den gefundenen Abständen von I(1) - I(2) = 311 pm und I(2) - I(3)= 280 pm hervor (Tab. 15). Die gefundenen Werte stimmen mit Literaturangaben überein (42,45).

Im Unterschied zum NH_4I_3, befindet sich im $AsPh_4I_3$ ein symmetrisches I_3^--Anion mit gleich langen I - I - Abständen von

290 pm (46). Die kürzere Gesamtlänge des symmetrischen I_3^--Ions deutet auf eine stärkere Bindung in diesem Ion hin.

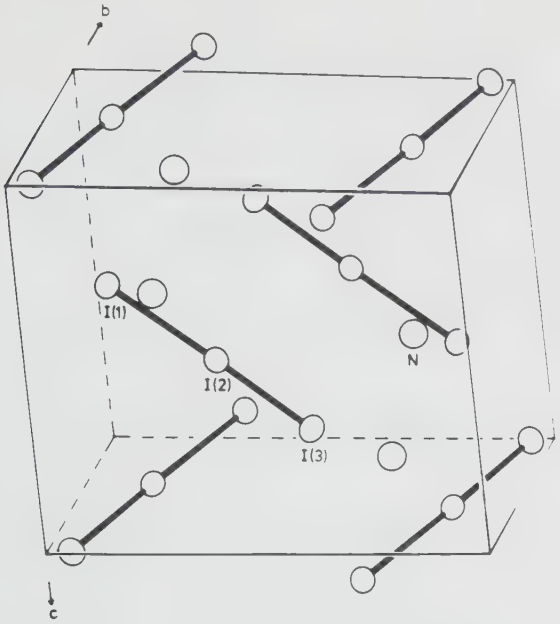


Abb. 18: Elementarzelle von NH_4I_3 in Pnma (N=NH_4^+-Kationen).

Schon kleinere Größenunterschiede der Kationen wirken sich deutlich auf die Geometrie des Triiodids aus. Beispielweise führt das gegenüber NH_4^+ etwa 14% größere Cs^+ (47) zu einer Verkürzung der Gesamtlänge des I_3^--Anions im CsI_3 (586 pm), gleichzeitig rückt das mittlere Iodatom dem Schwerpunkt des Anions näher (48). Im $AsPh_4^+I_3^-$ mit dem sehr großen $AsPh_4^+$-Kation liegt dann schließlich ein symmetrisches I_3^--Ion vor.

Wie schon von Cheesman und Finney (42) gefunden, deutet der kurze NH_4^+ - I(1) - Abstand von 361.2 pm auf schwache Wasserstoffbrücken zwischen der Ammoniumgruppe und dem Triiodidanion hin, wodurch die freie Rotation der NH_4^+-Kationen eingeschränkt wird.

4. Das System $TaCl_5/NH_4Cl$

Die Bildung von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ (s. 5.1) und $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) wurde durch Einkristallstrukturanalysen bewiesen.

Um zu prüfen, ob entsprechende Ammonolysereaktionen auch bei Chloriden auftreten können, wurde frisch dargestelltes $TaCl_5$ mit resublimiertem NH_4Cl im Molverhältnis 1:2 (Gl. 4.1) in einer Glasampulle während 14 - 21 Tagen bei 400° umgesetzt.

$$2\ TaCl_5 + 4\ NH_4Cl \xrightarrow{400^\circ} (NH_4)_3Ta_2NCl_{10} + 4\ HCl \qquad (4.1)$$

Dabei wurde ein sehr hydrolyseempfindliches, hellblaues, mi - krokristallines Produkt erhalten, in dem kein $(NH_4)_3Ta_2NCl_{10}$ nachgewiesen werden konnte.

Guinieraufnahmen (s. Kap. C Tab. 32) deuten nicht auf ein tetragonales Kristallsystem hin und zeigen keine Übereinstimmung mit dem Diagramm von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (s. Kap. C Tab. 30). Eine Indizierung der erhaltenen Röntgendiagramme gelang nicht .

Aus dem Infrarotspektrum (Abb. 19 und Tab. 16) entnimmt man eine sehr intensive Schwingung bei 1020 cm^{-1}, die einer Ta-N - Schwingung zugehören könnte. Ein Vergleich mit den Spektren von Tantalverbindungen, die Sauerstoff als terminalen oder Brückenligand enthalten (s. Tab. 17), kann ausgeschlossen werden, daß die Absorption bei 1020 cm^{-1} einer TaO-Schwingung entspricht. Dieser Sachverhalt wird auch durch die Lage der WO-Schwingung bei 957 cm^{-1} im Cs_2WOCl_5 (49) unterstützt. Hingegen entspricht die Absorption bei 1025 cm^{-1} im $(AsPh_4)_2WNCl_5$ (50) der WN-Valenzschwingung. Da Wolfram und Tantal eine geringe Differenz der Atommassen aufweisen, dürfte

die erhaltene Schwingung bei 1020 cm^{-1} eine TaN-Mehrfachbin - dung nahelegen.

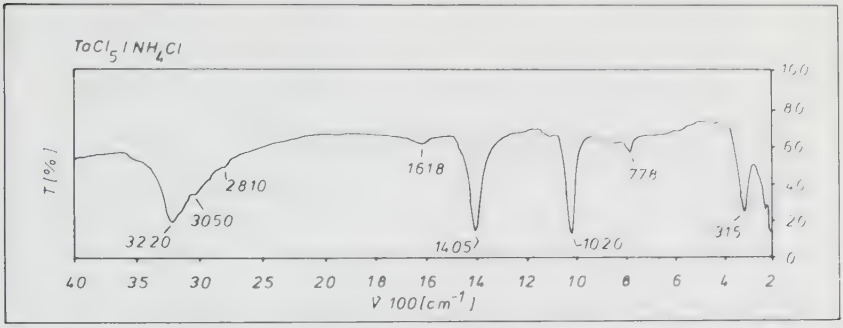


Abb. 19: Infrarotspektrum des Reaktionsprodukts im System $TaCl_5/NH_4Cl$ (in KBr).

Tab. 16: Schwingungsspektrum des Reaktionsprodukts im System $TaCl_5/NH_4Cl$.

cm^{-1}	IR-Int.	Zuordnung	Rasse
3220	sst	$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$	F_2
3050	Sch	$\nu_2 + \nu_4$	-
2810	Sch	$2 \times \nu_4$	-
1618	s	$\delta_s(HNH)(\nu_2)$	E
1405	sst	$\delta_{as}(HNH)(\nu_4)$	F_2
1020	sst	νTaN (?)	-
778	s	?	-
315	sst	νTaCl	-

Der salzartige Aufbau der erhaltenen Verbindung ist durch die intensiven und scharfen Banden des Ammoniumions im Bereich von 3220 - 1400 cm^{-1} charakterisiert.

Tab. 17: IR-Spektrum des Reaktionsprodukts im System $TaCl_5$/ NH_4Cl und Vergleich mit Oxo- und Nitridokomplexen.

Verbindung	MY	cm^{-1}	Lit.
Syst. $TaCl_5/NH_4Cl$	νTaN(?)	1020	diese Arbeit
$(PPh_4)_2Ta_2OCl_{10}$	$\nu_{as}Ta_2O$	783	(28)
$NOTaOCl_4$	νTaO	900	(51)
Cs_2WOCl_5	νWO	957	(49)
$(AsPh_4)_2WNCl_5$	νWN	1025	(52)

In Abb. 4 ist das Ramanspektrum des Reaktionsprodukts angegeben. Da die genaue Zusammensetzung der Verbindung noch unbekannt ist, konnte keine Zuordnung vorgenommen werden.

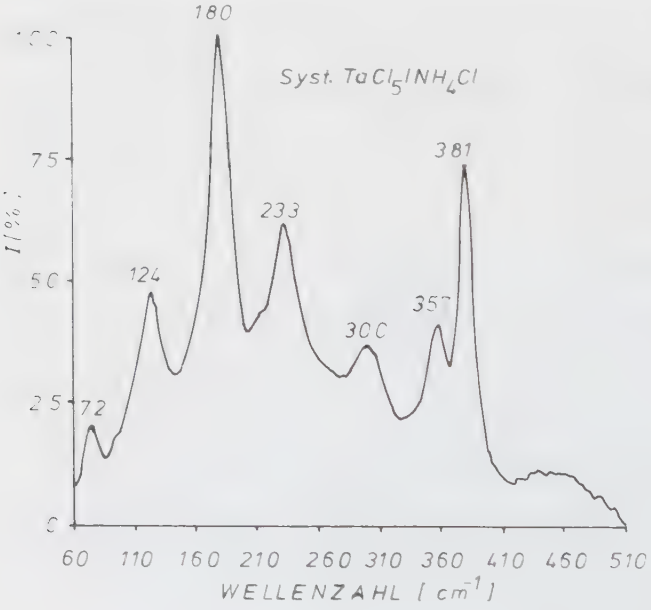


Abb. 20: Ramanspektrum des pulverförmigen Reaktionsprodukts im Syst. $TaCl_5/NH_4Cl$. Erregerlinie 647.1 nm.

Zusammenfassend kann angenommen werden, daß im System $TaCl_5$/NH_4Cl vermutlich ein Nitridokomplex entsteht, dessen Charakterisierung noch weiterer Untersuchungen bedarf.

5. Das System TaI_5/NH_4I

5.1. Decaiodo-μ-nitrido-ditantalat (V) $Ta_2NI_{10}^{3-}$ - Synthese und Eigenschaften

Zur Synthese von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ wird unter absolutem Luft - und Feuchtigkeitsausschluß frisch dargestelltes TaI_5 und am Hochvakuum sublimiertes NH_4I im Molverhältnis 1:2 (Gl. 5.1) in eine ausgeheizte Glasampulle eingeschmolzen.

$$2\ TaI_5 + 4\ NH_4I \xrightarrow{400^o} (NH_4)_3Ta_2NI_{10} + 4\ HI \qquad (5.1)$$

Da TaI_5 bei 382° schmilzt (21), ergibt sich 400° als optimale Reaktionstemperatur. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ innerhalb von 4 - 5 Tagen.

Das äußerst hydrolyseempfindliche $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ fällt in Form messingglänzender Nadeln bzw. Kristallplättchen an. Es konnte durch Elementaranalysen (s.Kap. C 3.9), das Infrarotspektrum sowie Einkristalluntersuchungen eindeutig charakterisiert werden.

Auffallend ist die Zersetzung des $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ unter Röntgenstrahlung bei Zimmertemperatur. Daher konnten keine Röntgendiagramme bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Diffraktometermessung sowie die Aufnahmen von Buerger-Präzessionsdiagrammen erfolgten deshalb unter Kühlung auf -50°.

5.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$

Abbildungen 21 und 22 zeigen das Infrarot- und FIR-Spektrum von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$. In Tabelle 18 ist die entsprechende Zuordnung angegeben.

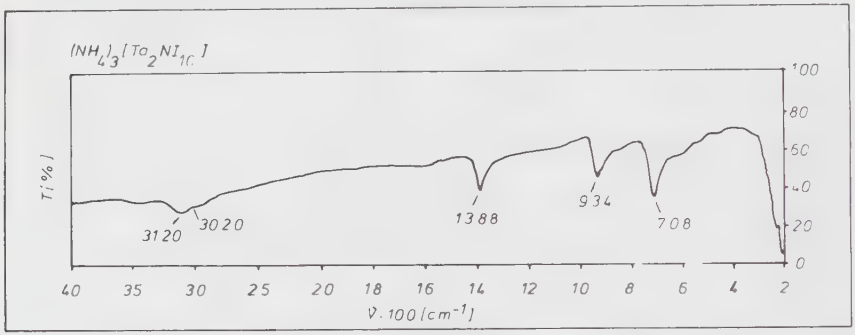


Abb. 21: Infrarotspektrum von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ in KBr.

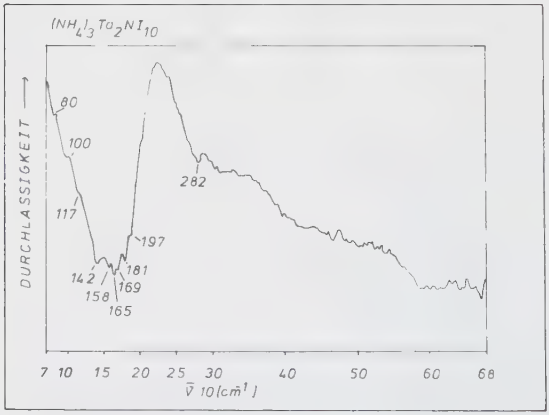


Abb. 22: FIR-Spektrum von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ in Polyethylen.

Analog zum $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ entsprechen die Absorptionen im Bereich von 3100 cm^{-1} bis 1380 cm^{-1} dem NH_4^+-Kation. Auch hier fehlt die IR-inaktive Schwingung (ν_2) des NH_4^+-Kations bei 1625 cm^{-1}, welche beispielweise im $(NH_4)_2NbOCl_5$ aufgrund niedrigerer Umgebungssymmetrie auftritt (s. 1.3).

Aufgrund der gleichen Kristallstruktur für die Verbindungsreihe $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$, $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) und $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ wird für die Anionen $M_2NX_{10}^{3-}$ das gleiche Spektrenmuster erwartet.

Wie schon bei der Diskussion des Schwingungsspektrums von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (s. 2.2) erwähnt wurde, sind in der Literatur verschiedene Modelle zur Interpretation der Infrarotspektren von Anionen $M_2YX_{10}^{n-}$ (Y = O,N; X = Halogen) angegeben. Demnach kann zur Interpretation des Schwingungsspektrums des Anions $Ta_2NI_{10}^{3-}$ die höhere Symmetrie $D_{\infty h}$ für die M'_2N-Gruppe ($M' = TaI_5$) oder die Gesamtsymmetrie D_{4h} zugrundegelegt werden. In beiden Fällen ist die antisymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as}Ta_2N$ und die Deformationsschwingung δTa_2N im IR-Spektrum zu erwarten.

Im $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ wird $\nu_{as}Ta_2N$ bei 934 cm^{-1} registriert. Die um 30 cm^{-1} höhere Frequenz im Vergleich zu $\nu_{as}Nb_2N$=904 cm^{-1} im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$, kann durch die bessere Überlappungsfähigkeit der Bindungsorbitale des Tantalatoms erklärt werden. Demgegenüber ist die Frequenzerniedrigung um 51 cm^{-1} verglichen mit $\nu_{as}Ta_2N$ im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) durch die größere Masse der TaI_5-Gruppierungen zu begründen.

Im Unterschied zum $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) und zum $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ zeigt $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ keine Schwingung im Bereich von 700 cm^{-1} (s. 2.2), so daß die Unsicherheit bei der Zuordnung von δM_2N

verstärkt wird. Unter Zugrundelegung der Lokalsymmetrie $D_{\infty h}$ für die M'_2N-Gruppe im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ ($M' = TaBr_5$), ordnete Frank (14) die mittelstarke Absorption bei 735 cm^{-1} δTa_2N zu. Dieser Zuordnungsvorschlag würde ebenfalls die sehr starke Absorption bei 708 cm^{-1} im $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ erklären (Tab. 18).

Ihre Intensität ist so hoch, daß es sich nicht um eine Ober- oder Kombinationsschwingung handeln kann.

Da die Umsetzungen in Glasampullen erfolgten, wäre die Bildung eines Oxokomplexes als Nebenprodukt denkbar. Außerdem würde auch die Möglichkeit einer Mischkristallbildung zwischen Nitrido- und Oxokomplex bestehen. Die Absorption bei 708 cm^{-1} könnte somit einer Tantal-Sauerstoff- Schwingung zugehören. Metall-Oxokomplexe (Tab. 16 und 17) sowie auch $(Et_4N)_2Ta_2OF_{10}$ (57), zeigen jedoch die Metall-Sauerstoff-Valenzschwingung im Bereich von 780 - 900 cm^{-1}.

Eine Kopplung von $\nu_s Ta_2N$ mit der symmetrischen Valenzschwingung der axial gebundenen Iodatome, sowie von δTa_2N mit einer "rocking"-Schwingung der TaI_4-Einheiten wie sie Mattes et al. (29) für zweikernigen μ-Oxo- und μ-Nitridokomplexe vorschlägt (s. 2.2), ist auszuschließen, da die von diesen Autoren berechneten und auch experimentell gefundenen Schwingungen für Nitridokomplexe im Bereich von 520-540 cm^{-1} liegen.

Eine Schwingungskopplung ist umso wahrscheinlicher je nä - her die in Frage kommenden Frequenzen zusammenliegen. Im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ wurde jedoch zwischen 900 cm^{-1} und 245 cm^{-1} keine Schwingung beobachtet. Wegen der größeren Atommasse

des Iods gegenüber Chlor- oder Bromatomen, ist eine derartige Schwingungskopplung weniger wahrscheinlich.

Tab. 18: Schwingungsspektrum von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ im Vergleich zu $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14).

Zuordng.	Rasse	cm^{-1}/IR-Int.	Zuordng.	Rasse	cm^{-1}/IR-Int.
$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$	F_2	3120/s	$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$	F_2	3140/sst
$\nu_2 + \nu_4$	-	-	$\nu_2 + \nu_4$	-	-
$\delta_{as}(HNH)(\nu_4)$	F_2	1388/st	$\delta_{as}(HNH)(\nu_4)$	F_2	1405/sst
$\nu_{as}Ta_2N$	Σ_u	934/st	$\nu_{as}Ta_2N$	Σ_u	985/st
δTa_2N	Π_u	709/sst	δTa_2N	Π_u	735/m-st
2 x νTaI_{ax}	-	282/s	2 x $\nu TaBr_{ax}$	-	294/s
$\nu_{as}TaI_4$	E	197/Sch	$\nu_{as}TaBr_4$	E	208/s
$\nu_s TaI_4$	A_1	181/st	$\nu_s TaBr_4$	A_1	202/st
		169/Sch	-	-	-
δTaI_2(?)		165/st	-	-	-
		158/s	-	-	-
νTaI_{ax}	A_1	142/st	$\nu TaBr_{ax}$	A_1	153/sst
		117	-	-	98/sst
δTaI_2(?)		100 /Sch	-	-	86/Sch
		80	-	-	75/Sch

Ein direkter Vergleich zwischen den IR-Spektren von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) und $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ (Tab. 18) führt auf eine gute Übereinstimmung der beobachteten Frequenzen.

Die niedrige Schwingungsfrequenz bei 142 cm^{-1} für νTaI_{ax} wird durch den Transeffekt des Nitridoliganden begründet. Derselbe Effekt wird auch im $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ ($\nu TaBr_{ax}$ = 153 cm^{-1}) und im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ ($\nu NbBr_{ax}$ = 156 cm^{-1}) beobachtet. Die gegenüber den Spektren von $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ und $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ zusätzlich auftretenden Frequenzen zwischen 169 - 158 cm^{-1} bzw. 117 - 80 cm^{-1} können Deformationsschwingungen δTaI_2 oder Gitterschwingungen zugehören.

Da $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ eine schwarze Substanz ist, konnte kein Ramanspektrum aufgenommen werden, so daß die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s Ta_2N$ experimentell nicht zugänglich war.

Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung muß $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ unter einer Argonatmosphäre mit am Hochvakuum ausgeheiztem KBr (IR) oder länger getrocknetem Polyethylen (FIR) verrieben werden.

$(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ hydrolysiert an Luft sehr schnell. Dies konnte durch aufeinanderfolgende IR-Spektren verfolgt werden. Abb. 23 stellt die in Zeitintervallen von 5 Minuten registrierten Spektren zusammen. Das letzte Spektrum wurde nach 12 Stunden aufgenommen.

Dabei verschwinden stufenweise die TaN-Schwingungen bei 934 cm^{-1} und 708 cm^{-1}, während eine TaO-Schwingung bei 805 cm^{-1} auftritt und intensiver wird. Außerdem erscheint δH_2O bei 1610 cm^{-1} (23).

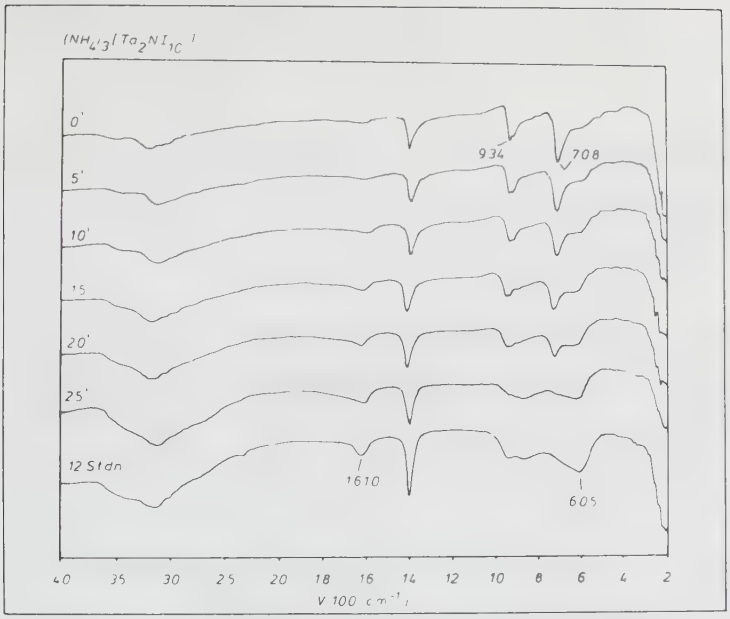


Abb. 23: IR-spektroskopische Verfolgung der Hydrolyse von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ an Luft.

5.3. Strukturbestimmung von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$

5.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$

$(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ fällt sowohl in Form von Nadeln als auch von Kristallplättchen an (s. 5.1).

Das äußerst hydrolyseempfindliche $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ zersetzt sich bei Raumtemperatur im Röntgenstrahl. Dadurch konnten weder Guinieraufnahmen noch Gandolfi-Diagramme der Substanz erhalten werden.

Unter Argonatmosphäre (s. Kap. C Abb. 38) wurde ein Einkristall der Abmessungen 0.15 x 0.10 x 0.10 mm^3 in einer zuvor aus-

geheizten Glaskapillare (Ø = 0.3 mm) versiegelt. Anschließend wurden bei -50° Buerger-Präzessionsaufnahmen angefertigt.

Aus den aufgenommenen Schichten [hk0] und [hk1] wurde die Laue-Symmetrie 4/mmm abgeleitet.

Aufgrund der systematischen Auslöchungen

hkl: h + k + l = 2n + 1

ergab sich die Raumgruppe I4/mmm (Nr. 139) (20).

Die aus den Filmaufnahmen grob entnommenen Gitterkonstanten wurden auf dem Einkristalldiffraktometer (36) genau vermessen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

In Tabelle 19 sind die Kristalldaten von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ aufgeführt. Es ergibt sich gute Übereinstimmung mit den Werten von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) und $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$.

Tab. 19: Kristalldaten von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ und Vergleich mit $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) und $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$. Standardabweichungen in Klammern.

	$(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$	$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$	$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$
a [pm]	762.5(4)	726.9(3)	727.8(5)
c [pm]	1990.2(6)	1919(1)	1932.8(6)
V [$pm^3.10^6$]	1157.3(0)	1013.97	1023.9(0)
Raumgruppe	I4/mmm	P4/mnc	P4/mnc
Z	2	2	2
ρ_x [g/cm^3]	4.876	4.03	3.415

5.3.2. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$

Der für die Buerger-Präzessionsaufnahmen abgefüllte Kristall (s. 5.3.1) wurde auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer (36) im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3^o$ bis 48^o vermessen.

Die große Anzahl der Schweratome Ta und I bewirkt eine starke Absorption, daher mußte ein sehr kleiner Kristall ausgewählt werden und eine Absorptionskorrektur nach der Ψ-Scan-Methode durchgeführt werden.

Nach der LP-Korrektur der 6837 vermessenen Reflexe und der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters, verblieben 1792 Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$.

Frank (14) fand bei der Synthese von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ neben der geordneten eine fehlgeordnete Phase, welche in der Raumgruppe I4/mmm kristallisiert.

Die Auswertung der Harker-Symmetrien einer Pattersonsynthese (37) ergab die Lagen der Ta- und I-Atome im $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ sowie eine sehr gute Übereinstimmung mit den Koordinaten der entsprechenden Schweratome im fehlgeordneten $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14).

Unter Zugrundelegung der Atomlagen der fehlgeordneten Phase des $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) ließ sich das Strukturmodell mit isotropen Temperaturfaktoren aller Atome bis auf einen Gütefaktor von $^*R = 20.6\%$ verfeinern.

Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Lage des Atoms

---

*Es gilt die Definition $R = \frac{\Sigma||Fo|-|Fc||}{\Sigma Fo} \cdot 100$

I(1) fehlgeordnet ist und somit die Multiplizität 1/2 statt 1 für die allgemeine Lage 32o angenommen werden muß (s. 5.3.3).

Mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome Ta und I und bei Freigabe aller Verfeinerunsparameter sank der R-Wert auf 19.1%.

Eine Verfeinerung des Strukturmodells mit den ungemittelten Daten, an denen noch keine Absorptionskorrektur angebracht war, führte mit isotropen Temperaturfaktoren auf einen Gütefaktor von 24.9%. Es folgte analog zur Verfeinerung der Struktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (s. 2.3.2) eine alternative empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm Difabs (37, 38). Wie im Abschnitt 2.3.2 schon erwähnt, setzt die Anwendung dieses Rechenprogramms eine bereits mit isotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinerte Struktur voraus. Durch anschließende Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters und Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Schweratome Ta und I, ergab sich der endgültige R-Wert = 19.1%, so daß die alternative Absorp - tionskorrektur keine weitere Verbesserung ergab.

$K_4Re_2OCl_{10}.H_2O$ (52) kristallisiert ebenfalls in der Raum - gruppe I4/mmm, jedoch besetzt hier das äquatoriale Chloratom Cl(1) die spezielle Lage 16m auf der Spiegelebene und zeigt somit keine Fehlordnung.

Eine Übernahme dieses Modells für die Struktur des $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ führt zu einer Änderung der Lage des Atomes I(1) von 32o nach 16m mit den Koordinaten x,x,z. Dieses Modell führt jedoch auf einem signifikant schlechteren Gütefaktor von R = 26.1%. Damit bestätigt sich die fehlgeord-

nete Struktur mit dem endgültigen R - Wert = 19.1%.

Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome, sowie die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 20 bis 22 zusammengefaßt.

Tab. 20: Orts- und Temperaturparameter der Atome von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Punktlage	x	y	z	B [$pm^2.10^4$]
Ta	4e	0	0	0.0928(3)	1.24(5)
I(1)	32o	0.190(1)	0.304(1)	0.0975(4)	2.3(1)
I(2)	4e	0	0	0.2382(5)	2.7(2)
$NH_4(1)$	2b	0	0	0.5	2(3)
$NH_4(2)$	4d	0	0.5	0.25	1(1)
N	2a	0	0	0	4(5)

In Tabelle 21 sind die anisotropen Temperaturparameter der Tantal- und Iodatome zusammengestellt.

Tab. 21: Anisotrope Temperaturparameter U_{ij} der Ta- und I-Atome im $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$. Standardabweichungen in Klammern. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}.h^2.a^{*2} + U_{22}.k^2.b^{*2} + U_{33}.l^2.c^{*2} + 2U_{12}.h.k.a^*.b^* + 2U_{23}.k.l.b^*.c^* + 2U_{13}.h.l.a^*.c^*)].$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ta	0.016(1)	U_{11}	0.014(2)	0	0	0
I(1)	0.027(3)	0.026(3)	0.035(3)	-0.002(2)	0.003(3)	-0.009(3)
I(2)	0.041(7)	U_{11}	0.020(4)	0	0	0

Tab. 22: Wichtige interatomare Abstände und Winkel im $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ in der Raumgruppe I4/mmm. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Ta-N	184.7(6)	Ta-N-Ta	180.00(0)
Ta-I(1)	273.8(7)	N-Ta-I(2)	180.00(0)
Ta-I(2)	289.3(12)	I(1)-Ta-I(1')	90.00(0)
I(1)-I(1')	387.0(10)	I(1)-Ta-I(2)	88.0(2)
I(1)-I(2)	391.5(10)	N-Ta-I(1)	92.0(2)
I(1)-N	335.5(7)		
NH_4(1)-I(1'')	340.5(7)		
NH_4(2)-I(1)	367.9(7)		
NH_4(2)-I(2)	382.1(1)		
NH_4(2)-I(1')	449.6(7)		

5.3.3. Diskussion der Struktur

Abbildung 24 zeigt die Elementarzelle der Kristallstruktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$; ein entsprechendes Stereobild ist in Abbildung 25 wiedergegeben.

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$, wobei die Anionen mit ihrer Achse I-Ta-N-Ta-I parallel zur Richtung [001] angebracht sind und mit ihrem Nitrido-Stickstoff-Atom auf den Zentren in 0,0,0 und 1/2,1/2,1/2 liegen.

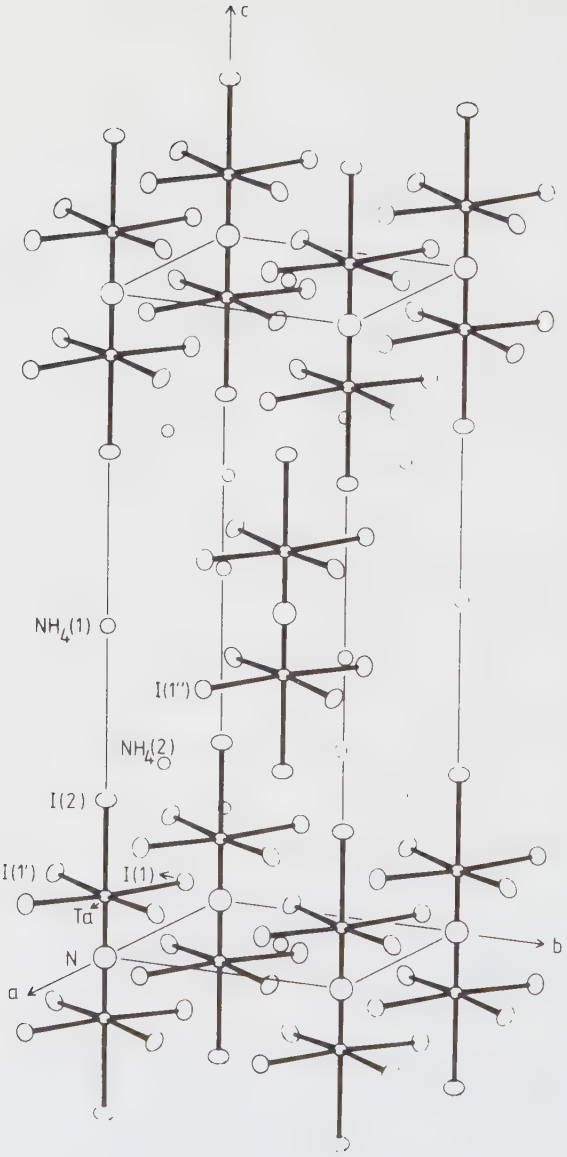


Abb. 24: Elementarzelle der Kristallstruktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ in I4/mmm.

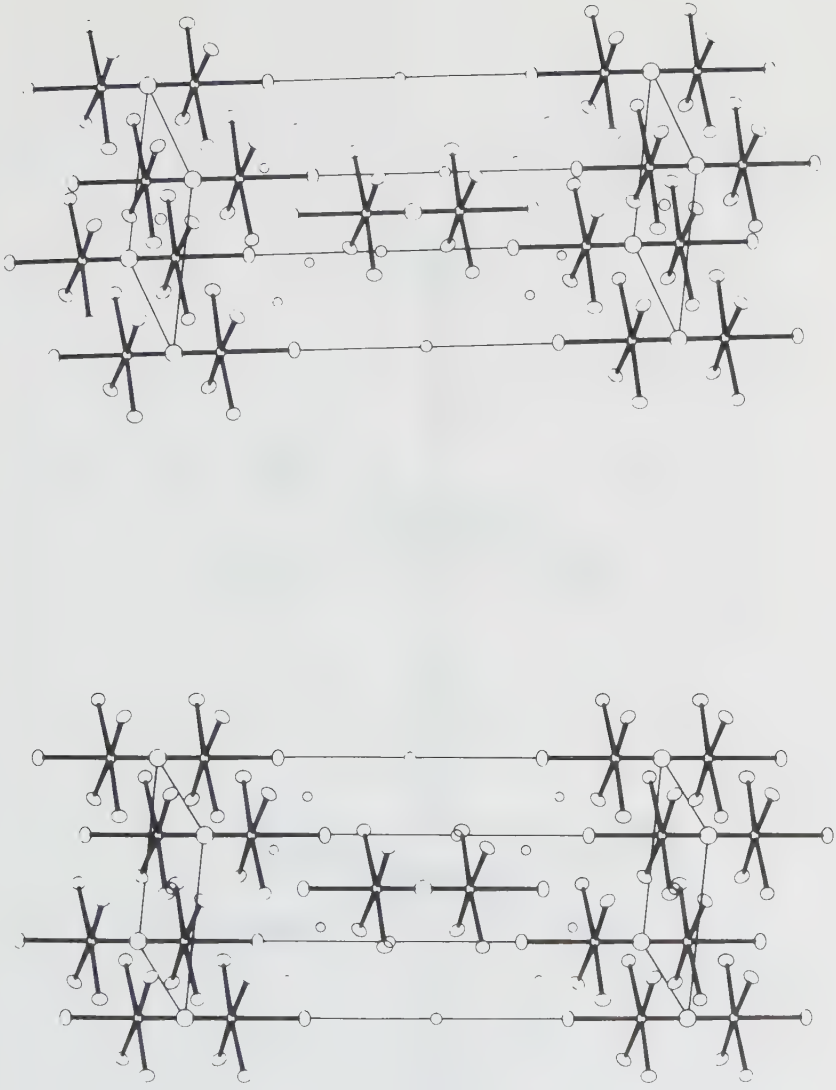


Abb. 25: Stereobild der Elementarzelle von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ in I4/mmm.

Die Kationen besetzen die zwei kristallographisch verschiedenen Lagen 2a und 4d (20) mit der Punktsymmetrie 4/mmm bzw. $\bar{4}m2$.

Die Komplexanionen $Ta_2NI_{10}^{3-}$ bestehen aus zwei über den Nitridoliganden eckenverknüpften Oktaedern, wobei die restlichen Ecken von Iodatomen besetzt sind (Abb. 26).

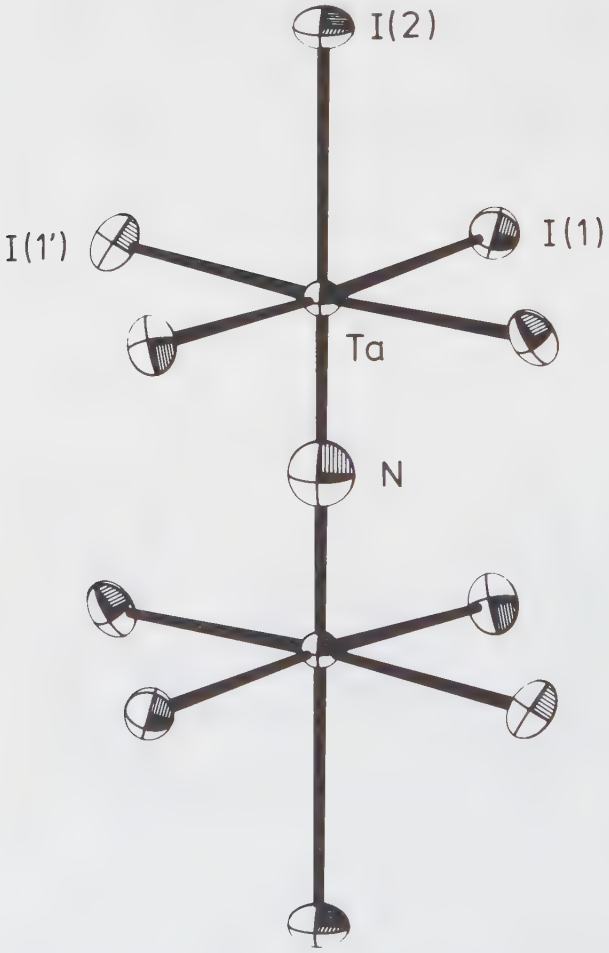


Abb. 26: Struktur des Decaiodo-μ-nitrido-ditantalat (V) $Ta_2NI_{10}^{3-}$.

Die Atome Ta, N und I(2) befinden sich auf der vierzähligen Symmetrieachse der Raumgruppe I4/mmm, so daß sich für das Anion $Ta_2NI_{10}^{3-}$ die Symmetrie 4/mmm bzw. D_{4h} ergibt.
Das Tantalatom ist um 9.6 pm aus der Äquatorebene der vier Halogenatome I(1) in Richtung auf den Nitridoliganden verschoben. Dabei ergibt sich ein Bindungswinkel I(1)-Ta-I(2) von 88^{o}.
Diese Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Metalls wird durch die nichtbindende Wechselwirkung des Nitrido - Stickstoff-Atoms mit den äquatorialen Iodatomen und durch den Transeffekt der Ta-N-Π-Bindung bewirkt.
Hierdurch wird auch der Bindungsabstand Ta-I(2) = 289 pm zum axialen Iodatom gegenüber dem Abstand Ta-I(1)=274 pm deutlich verlängert. Die äquatorialen Bindungen Ta-I(1) liegen im Erwartungsbereich (267 pm (47)) für eine kovalente Einfachbindung.
Der entsprechende Effekt wird in den Bromokomplexen $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ und $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ in noch stärkerem Maß beobachtet. Hier ist das Metallatom um 18.2 bzw. 17.8 pm aus der Äquatorebene verschoben. Untereinander besitzen diese beiden Anionen ebenfalls fast die gleichen Abstände für die Metall-Brom-Bindungen, während die Metall-Stickstoff-Doppelbindungen in allen drei Fällen mit etwa 185 pm den gleichen Abstand aufweisen. Die geringere Verzerrung im $Ta_2NI_{10}^{3-}$ kann mit der größeren Polarisierbarkeit der I - Atome begründet werden. Dementsprechend sind auch die interatomaren I-I-Abstände (Tab. 22) kürzer als die Summe der Van der Waals Radien von 430 pm (47).
Die leichtere Polarisierbarkeit der I-Atome beeinflußt ne-

ben den Iod-Iod- auch die Ammonium-Iod-Abstände und damit die Packung der Ionen im Kristall. Der kürzeste Abstand Ammonium-Iod liegt mit 340.5 pm (Tab. 22) etwa 18 pm unter der Summe der Ionenradien von NH_4^+ und I^- (358 pm (47)). Die Kationen $NH_4^+(1)$ sind in Form eines leicht gestreckten Würfels von acht nächsten Iodatomen im Abstand von 340.5 pm koordiniert.

Analog zum $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (15) ist das Kation $NH_4^+(2)$ ebenfalls in Form eines verzerrten Würfels koordiniert . Vier deutlich weiter entfernte Iodatome, welche mit einem Abstand $NH_4(2)$-I(1') = 449.6 pm nur noch bedingt zur Koordinationssphäre gehören, ergänzen den Würfel zu einem verzerrten Kuboktaeder.

Im Abschnitt 5.3.2 wurde bereits auf die Fehlordnung der Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ hingewiesen. In Abbildung 27 wird die Fehlordnung schematisch dargestellt.

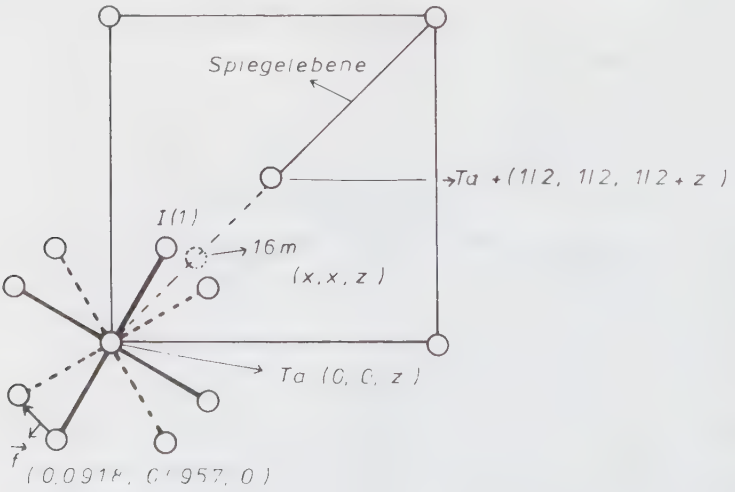


Abb. 27: Schematische Darstellung der Fehlordnung in der Kristallstruktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ in I4/mmm. Blickrichtung [001].

Dabei ist zur besseren Übersicht nur die Ta_2I_8-Einheit und ihre alternative Orientierung eingezeichnet, Außerdem ist die nicht realisierte Lage 16m auf der Spiegelebene markiert . Abbildung 28 zeigt die Elementarzelle in Projektion längst [001] , wobei nur eine der beiden alternativen Orientierungen wiedergegeben ist.

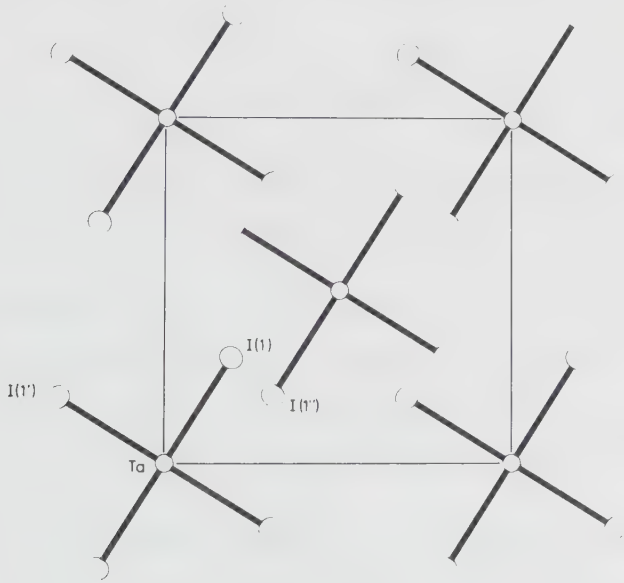


Abb. 28: Elementarzelle von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ in I4/mmm. Blickrichtung [001] .

In der Pattersonsynthese konnte kein Iodatom auf der speziellen Lage 16m mit den Ortskoordinaten x, x, z nachgewiesen werden.

Die Besetzung der Lage 16m durch das äquatoriale Iodatom I(1) würde eine geordnete Struktur in der Raumgruppe I4/mmm ergeben, wie sie für $K_4Re_2OCl_{10}.H_2O$ (52) gefunden wurde. Die tatsächlich beobachtete Fehlordnung in der Kristall -

struktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ wird neben der Verfeinerungsrechnung durch den in der Pattersonsynthese gefundenen Fehlordnungsvektor mit den Koordinaten (0.0918, 0.0957, 0) bestätigt. Dieser Fehlordnungsvektor ($\vec{f}$ in Abb. 27) entspricht dem Abstand zwischen den alternativen Positionen der fehlgeordneten, äquatorialen Iodatome I(1).

5.4. Weitere Phase im System TaI_5/NH_4I

Unter den beschriebenen Synthesebedingungen für $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ (s. 5.1) wurde zusätzlich eine Phase beobachtet, die sich jedoch nicht reproduzieren ließ.

Von den in geringer Menge erhaltenen Kristallen konnten einige unter Schutzgas in ausgeheizten Glaskapillaren (Ø = 0.3 mm) versiegelt und Röntgenaufnahmen bei tiefer Temperatur angefertigt werden. Dabei ergab sich ein triklines Kristallsystem.

Mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers wurden die erhaltenen Gitterkonstanten genau vermessen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Tab. 23).

Die Gitterkonstanten zeigen eine nahe Verwandtschaft zur Struktur des $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ an. Eine Strukturaufklärung wurde aus Zeitgründen nicht in Angriff genommen.

Tab. 23: Kristalldaten der triklinen Phase im System TaI_5/NH_4I. Standardabweichungen in Klammern.

Temperatur [^oC]	-50
a [pm]	760.1(6)
b [pm]	788.2(0)
c [pm]	2213.2(3)
α [Grad]	84.64(6)
ß [Grad]	97.42(4)
γ [Grad]	101.76(4)
Zellvolumen [$pm^3.10^6$]	1284.27(1)
Raumgruppen	$P1/P\bar{1}$

6. Das System $MoCl_5/NH_4Cl$

6.1. Vorbemerkung

Die Reaktion zwischen $MoCl_5$ und NH_4Cl in abgeschmolzenen Glasampullen sollte klären, ob Nitridokomplexe wie $(NH_4)_3Mo_2NCl_{10}$ auftreten können.
Da $MoCl_5$ bei 194 °C schmilzt und bei 268°C siedet (21), wurden die Umsetzungen zwischen 275°C und 420°C durchgeführt.
Das Ergebnis zeigt, daß unter diesen Reaktionsbedingungen Molybdän stets reduziert wird. Dabei bildet sich bei 275°C $(NH_4)_2MoCl_6$, bei 420°C $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$.

6.2. Bildung von $(NH_4)_2MoCl_6$ - Guinier-Aufnahme

Aus reinem $MoCl_5$ und NH_4Cl im Molverhältnis 1:2 bildet sich bei einer Reaktionstemperatur von 275 °C $(NH_4)_2MoCl_6$ in Form eines weitgehend luftstabilen dunkelgrünen Pulvers.
Die Reduktion des Molybdäns dürfte gemäß der Reaktionsgleichung 6.1 erfolgen.

$$6\ MoCl_5 + 14\ NH_4Cl \xrightarrow{275^{\circ}} 6\ (NH_4)_2MoCl_6 + N_2 + 8\ HCl \qquad (6.1)$$

Da gemäß Gl. 6.2 in der Reaktionsampulle ein hoher HCl-Druck erwartet wurde, konnte diese erst nach Einfrieren geöffnet werden. Tatsächlich verdampfte nach dem Auftauen eine größere Menge von HCl-Gas.
Das isolierte $(NH_4)_2MoCl_6$ wurde unter Schutzgas in einer ausgeheizten Glaskapillare (Ø=0.3 mm) versiegelt und eine Guinier-Aufnahme angefertigt. Dabei konnte das Röntgendiagramm kubisch indiziert werden (s. Kap. C Tab. 33).

Die aus den Filmaufnahmen grob entnommene Gitterkonstante ließ sich zu a = 997.2(8) pm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinern.

Anhand der systematischen Auslöschungen

hkl: h + k, k + l, h + l = 2n + 1

ergab sich die Raumgruppe Fm3m (Nr. 225) (20) analog zur K_2PtCl_6-Struktur.

Ferner konnte die Bildung von $(NH_4)_2MoCl_6$ durch Elementaranalyse (s. Kap. C 3.11) und schwingungsspektroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

6.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_2MoCl_6$

Abbildung 29 zeigt das IR-Spektrum von $(NH_4)_2MoCl_6$.

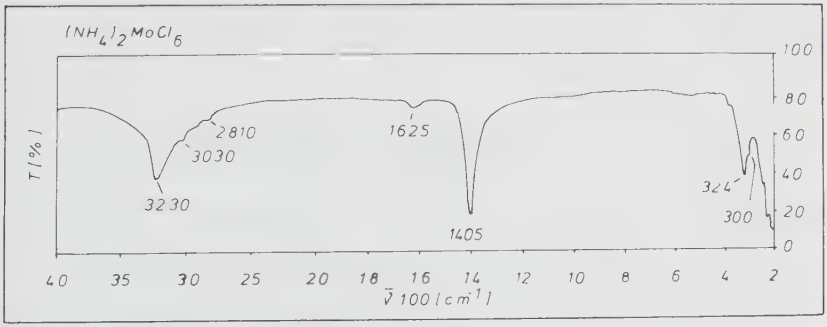


Abb. 29: IR-Spektrum von $(NH_4)_2MoCl_6$ in KBr.

Von den erwarteten sechs Grundschwingungen (ν_1 bis ν_6) des Anions MX_6^{n-} mit O_h-Symmetrie, sind nur $\nu_3 = \nu(M\text{-}X)$ und $\nu_4 = \delta(M\text{-}X)$ der Rasse F_{1u} infrarotaktiv (18).

Für $(Et_2NH_2)_2MoCl_6$ (53) wird die sehr starke und breite Schwingung bei 300 cm^{-1} der Valenzschwingung $\nu_3(F_{1u})$ zugeordnet. Die Breite der Schwingung dürfte aus einer Symmetrie-

erniedrigung des Anions $MoCl_6^{2-}$ im Kristallverband hervorgehen (53).

In Analogie dazu kann die starke und relativ breite Schwin - gung bei 324 cm^{-1} im IR-Spektrum von $(NH_4)_2MoCl_6$ ebenfalls der Valenzschwingung ν(Mo-Cl) = ν_3 der Rasse F_{1u} zugeordnet werden.

Die beobachtete Schulter bei 300 cm^{-1} dürfte durch Packungs- effekte bzw. durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Kation NH_4^+ hervorgerufen werden, die eine Symmetrieerniedrigung bewirken.

Im Vergleich zu νW - Cl = 310 cm^{-1} im $(NH_4)_2WCl_6$ (s. 7.2) ist die Frequenzerhöhung um 14 cm^{-1} erwartungsgemäß eine Folge des kleineren Atomgewichts des Molybdäns; denn bei der Schwingung ν_3 bewegen sich sowohl das Zentralatom als auch die Halogenatome (18).

6.4. Bildung von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ - Guinier-Aufnahme

Gemäß der Reaktionsgleichung 6.2 für die erwartete Ammono - lysereaktion zur Bildung von $(NH_4)_3Mo_2NCl_{10}$, wurde frisch dargestelltes $MoCl_5$ und im Vakuum resublimiertes NH_4Cl im Molverhältnis 1:2 in einer ausgeheizten Glasampulle unter Schutzgas eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen.

$$2\ MoCl_5 + 4\ NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_3Mo_2NCl_{10} + 4\ HCl \qquad (6.2)$$

Nach drei Wochen bei 420° wurde die Reaktion abgebrochen. Es hatte sich $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ in Form eines luftstabilen ziegelroten Pulvers gebildet.

In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich, in

Wasser löst sich $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ unter Zersetzung.

Die Reduktion des Molybdäns erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung 6.3.

$$6\ MoCl_5 + 13\ NH_4Cl \xrightarrow{420^o} 3\ (NH_4)_3Mo_2Cl_9 + 2\ N_2 + 16\ HCl \qquad (6.3)$$

Wegen des relativ großen Gasdrucks in der Reaktionsampulle konnte diese erst nach Einfrieren mit flüssigem Stickstoff geöffnet werden (s. Kap. C Abb. 37). Nach dem Auftauen verdampfte HCl-Gas in größerer Menge.

Die Bildung von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ wurde durch Elementaranalyse (s. Kap. C 3.10) und schwingungsspektroskopische Untersuchungen bestätigt.

Analog $K_3Mo_2Cl_9$ (54) und $Cs_3Mo_2Cl_9$ (55) sollte $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ tetragonal kristallisieren. Anhand der Gitterkonstanten von $K_3Mo_2Cl_9$ (a = 711 pm, c = 1663 pm) und $Cs_3Mo_2Cl_9$ (a = 734.6 pm, c = 1750.6 pm), konnte eine Guinier-Aufnahme von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ nicht vollständig indiziert werden (s. Kap. C Tab. 34), so daß vermutlich eine niedrigere Symmetrie vorliegt.

6.5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$

Abbildungen 30 und 31 zeigen das IR- und FIR-Spektrum von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$.

Das Anion $Mo_2Cl_9^{3-}$ besitzt die Punktsymmetrie D_{3h} (Abb. 32). Die 27 Grundschwingungen (ohne Entartungen) verteilen sich auf folgende irreduzible Darstellungen (56):

$$\Gamma_{vib} = 4A_1' (R, pol) + 1A_1'' (ia) + 1A_2' (ia) + 3A_2'' (ir) + 5E' (ir; R, depol) + 4E'' (R, depol)$$

(R = Raman-aktiv, ir = infrarotaktiv, ia = inaktiv, pol = polarisiert, depol = depolarisiert).

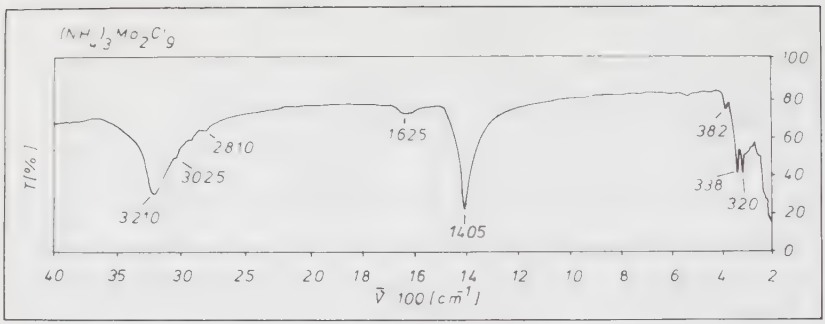


Abb. 30: IR-Spektrum von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ in KBr.

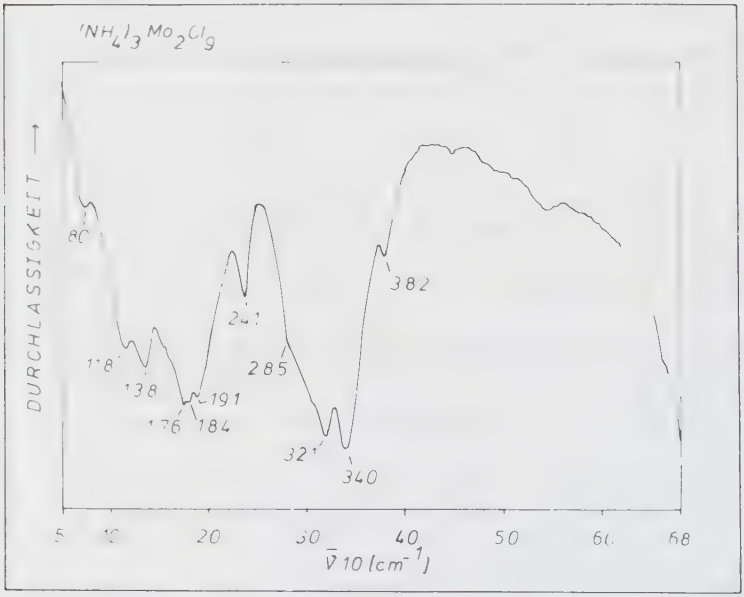


Abb. 31: FIR-Spektrum von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ in Polyethylen.

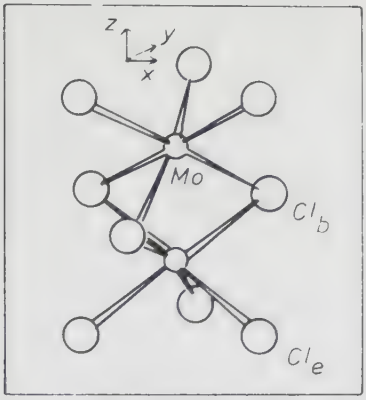


Abb. 32: Struktur des Anions $Mo_2Cl_9^{3-}$ mit der Symmetrie D_{3h}.

Davon sind jeweils 16 Grundschwingungen infrarot- oder Raman-aktiv.

Tabelle 24 vergleicht die beobachteten Schwingungen im FIR-Spektrum mit Literaturangaben für $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ und $Cs_3Mo_2Cl_9$ (56).

Die Valenzschwingungen ν(Mo-Cl_e) (Cl_e = endständiges Chlor) der Rassen A''und E' sowie ν(Mo-Cl_b) (Cl_b = verbrückendes Chlor) ebenfalls der Rassen A''und E' (Tab. 24), stimmen sehr gut mit den Angaben von Grey und Smith (58) für $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ überein.

Das FIR-Spektrum von $Cs_3Cr_2Cl_9$ (Tab. 24) wurde aufgrund einer Normalkoordinatenanalyse für das Anion $Cr_2Cl_9^{3-}$ vollständig zugeordnet (56).

Jedoch treten einige Schwingungen im $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ vermutlich wegen zu geringer Intensität nicht auf. In erster Näherung stimmen jedoch die beobachteten Schwingungen von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ mit den entsprechenden Werten von $Cr_2Cl_9^{3-}$ überein.

Tabelle 25 enthält die schon früher diskutierten Schwingungen für das Kation NH_4^+ (s. 1.3).

Tab. 24: Schwingungsspektrum (50-680 cm^{-1}) von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ und Vergleich mit $Cs_3Cr_2Cl_9$ (56).

$(NH_4)_3Mo_2Cl_9$				$Cs_3Cr_2Cl_9$			
cm^{-1}	IR-Int.	Zuordnung	Rasse	cm^{-1}	IR-Int.	Zuordnung	Rasse
382	s	-	-	398	s	$\nu_9 + \nu_{16}$	$A_2'' \times E''$
-	-	-	-	369	Sch	$\nu_8 + \nu_{18}$	$A_2'' \times E''$
-	-	-	-	360	sst	ν_7	A_2''
340 (338 st)*	sst	$\nu(Mo\text{-}Cl_e)$**	A_2''	342	sst	ν_{10}	E'
321 (320 st)	sst	$\nu(Mo\text{-}Cl_e)$	E'	319	Sch	$\nu_{12} + \nu_{17}$	$E' \times E''$
285 (283 s)	Sch	$\nu(Mo\text{-}Cl_b)$**	A_2''	261	st	ν_8	A_2''
241 (238 m)	st	$\nu(Mo\text{-}Cl_b)$	E'	234	m	ν_{11}	E'
191	st	-	-	196	s	ν_{12}	E'
184	Sch	-	-	184	m	ν_9	A_2''
176	st	-	-	158	s	$2 \times \nu_{14}$	E'
138	m	-	-	138	s	ν_{13}	E'
118	s	-	-	111	Sch	$\nu_{12} - \nu_{14}$	$E' \times E'$
-	-	-	-	103	Sch	$\nu_{10} - \nu_{11}$	$E' \times E'$
80	s	-	-	80	sst,b	ν_{14}	E'
-	-	-	-	57	s	Gitter (?)	-
	-	-	-	45	s	Gitter (?)	-

*Vergleich mit Literaturangaben von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$. **e = endständiger Ligand, b = Brückenligand.

Tab. 25: Beobachtete Schwingungen für das Kation NH_4^+ im $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$.

Zuordnung	Rasse	cm^{-1}	IR-Int.
$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$	F_2	3210	st
$\nu_2 + \nu_4$	-	3025	Sch
$2 \times \nu_4$	-	2810	Sch
$\delta_s(HNH)(\nu_2)$	E	1625	s
$\delta_{as}(HNH)(\nu_4)$	F_2	1405	sst

7. Das System WCl_6/NH_4Cl

7.1. Vorbemerkung

In den bisher beschriebenen Systemen MCl_5/NH_4Cl (M = Nb, Mo) (s. 1.2 und 6.2) konnten keine Nitridokomplexe nachgewiesen werden. Hingegen ergeben sich im System $TaCl_5/NH_4Cl$ Hinweise auf die Bildung einer Nitridoverbindung (s. 4).
$(AsPh_4)_2W_2NCl_{10}$ konnte in Form dunkelbrauner Kristalle aus $AsPh_4WNCl_4$ in Acetonitril erhalten werden (59). Dabei zeigt die Kristallstrukturanalyse, daß eine asymmetrische, gestrekte Nitridobrücke die beiden Wolframatome mit den verschiedenen Oxidationsstufen +V und +VI verknüpft.
Die Umsetzung im System WCl_6/NH_4Cl sollte klären, ob die Bildung eines Nitridokomplexes wie z.B. $(NH_4)_3W_2NCl_{10}$ möglich ist. Umsetzungen bei einer Temperatur von 350^o in abgeschmolzenen Glasampullen führten zu einer Reduktion des Wolframs unter

der Bildung von $(NH_4)_2WCl_6$.

7.2. Bildung von $(NH_4)_2WCl_6$ - Guinier-Aufnahme und IR-/FIR-Spektren

Gemäß der Reaktionsgleichung 7.1 für die erwartete Ammonolysereaktion wurde frisch dargestelltes WCl_6 und am Hochvakuum resublimiertes NH_4Cl im Molverhältnis 1:2 unter Schutzgas in eine zuvor ausgeheizte Glasampulle überführt und am Vakuum eingeschmolzen.

Da WCl_6 bei 347° siedet (21), wurde eine Reaktionstemperatur von 350° eine Woche lang aufrecht erhalten.

$$2\ WCl_6 + 4\ NH_4Cl \xrightarrow{350^\circ} (NH_4)_3W_2NCl_{10} + 4\ HCl + Cl_2 \qquad (7.1)$$

Es bildete sich $(NH_4)_2WCl_6$ in Form eines relativ luftstabilen violetten Pulvers.

Die Reduktion des Wolframs dürfte gemäß der Reaktionsgleichung 7.2 ablaufen.

$$3\ WCl_6 + 8\ NH_4Cl \longrightarrow 3\ (NH_4)_2WCl_6 + N_2 + 8\ HCl \qquad (7.2)$$

$(NH_4)_2WCl_6$ wurde unter Schutzgas in einer ausgeheizten Glaskapillare (Ø=0.3 mm) versiegelt und eine Guinier-Aufnahme angefertigt. Dabei ergab sich erwartungsgemäß eine kubische Indizierung des Röntgendiagrammms mit einer Gitterkonstanten von a = 1000.1(4) pm (s. Kap. C Tab. 35).

Ferner wurde die Bildung von $(NH_4)_2WCl_6$ durch eine Elementaranalyse (s. Kap. C 3.12) bestätigt.

Die Abbildungen 33 und 34 zeigen das IR- und FIR-Spektrum von $(NH_4)_2WCl_6$.

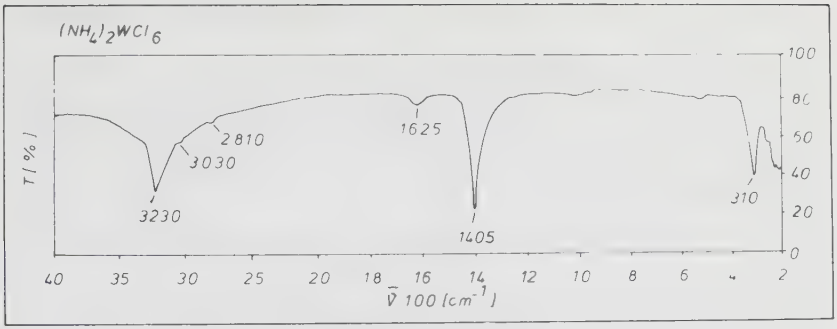


Abb. 33: IR-Spektrum von $(NH_4)_2WCl_6$.

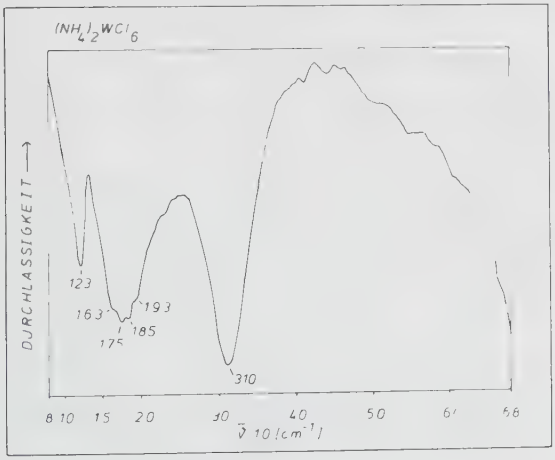


Abb. 34: FIR-Spektrum von $(NH_4)_2WCl_6$ in Polyethylen.

In Analogie zum $(NH_4)_2MoCl_6$ (s. 6.4) entspricht die sehr starke Schwingung bei 310 cm^{-1} der Valenzschwingung ν(W-Cl)= $\nu_3(F_{1u})$, während die starke Schwingung bei 175 cm^{-1} der δ(W-Cl) = $\nu_4(F_{1u})$ zugeordnet werden kann. Die beobachteten Schultern bei 163 cm^{-1}, 185 cm^{-1} und 193 cm^{-1} dürfen eine

Folge der Verzerrung der Oktaedersymmetrie des Anions WCl_6^{2-} sein. Für die mittelstarke Schwingung bei 123 cm^{-1} konnte keine Zuordnung getroffen werden.

Die beobachteten Frequenzen für die W-Cl-Schwingungen stimmen mit Literaturangaben für M_2WCl_6 (M = K, Rb, Cs) (53) gut überein (Tab. 26).

Das Kation NH_4^+ im $(NH_4)_2WCl_6$ weist analog dem $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ dieselben Schwingungsfrequenzen auf wie sie beispielweise auch im $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ gefunden werden.

Tab.26: FIR-Spektrum von $(NH_4)_2WCl_6$ und Vergleich mit M_2WCl_6 (M = K, Rb, Cs) (53, 61).

	$(NH_4)_2WCl_6$	K_2WCl_6	Rb_2WCl_6	Cs_2WCl_6
ν(W-Cl) = $\nu_3(F_{1u})$ cm^{-1}	310	324	311	303
	(sst)	(st)	(st)	(st)
δ(W-Cl) = $\nu_4(F_{1u})$ cm^{-1}	175	165	165	167
	(m)	(m)	(m)	(m)
ν(gitter) cm^{-1}	-	77	70	67
	-	(s)	(s)	(s)

8. Das System WBr_6/NH_4Br

8.1. Vorbemerkung

Der Nitridokomplex $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ ist bisher unbekannt. Seine Synthese ist jedoch in Analogie zur Darstellung von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) denkbar.

Da WBr_6 oberhalb 200° in WBr_5 und 1/2 Br_2 zerfällt (21),

dürfte $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ im System WBr_6/NH_4Br in diesem Temperaturbereich zugänglich sein.

Umsetzungen in abgeschmolzenen Glasampullen bei 300° deuteten aufgrund des IR-, bzw. FIR-Spektrums und aufgrund der Elementaranalyse auf die Bildung von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ hin, während bei 400° eine weitere Reduktion des Wolframs zu $(NH_4)_2WBr_6$ sicher nachgewiesen wurde.

Ferner zeigt sich, daß im Temperaturbereich von 400 - 420° WBr_6 bzw. das Gemisch aus WBr_5 und Br_2 mit dem Glas der Reaktionsampulle zu $WOBr_4$ reagiert.

8.2. Bildung von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ - Guinier-Aufnahme sowie IR-/FIR-Spektrum

Gemäß der Reaktionsgleichung 8.1 wurden frisch dargestelltes WBr_6 und im Vakuum resublimiertes NH_4Br im Molverhältnis 1:2.3 unter Argon in eine zuvor ausgeheizte Glasampulle überführt und am Hochvakuum abgeschmolzen. Da WBr_6 äußerst hydrolyseempfindlich ist, mußte bei allen Arbeiten auf extremen Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden.

$$6\ WBr_6 \longrightarrow 6\ WBr_5 + 3\ Br_2$$

$$6\ WBr_5 + 12\ NH_4Br \longrightarrow 3\ (NH_4)_3W_2NBr_{10} + 12\ HBr$$

$$2\ NH_4Br + 3\ Br_2 \longrightarrow N_2 + 8\ HBr$$

$$6\ WBr_6 + 14\ NH_4Br \xrightarrow{300^\circ} 3\ (NH_4)_3W_2NBr_{10} + 20\ HBr + N_2 \qquad (8.1)$$

Nach etwa zwei Wochen bei 300° wurde die Reaktion abgebrochen. Es hatte sich ein relativ luftstabiles, dunkelgrünes Pulver gebildet.

Eine Guinier-Aufnahme deutete auf einen amorphen Festkörper hin.

Durch längeres Tempern bei 300° konnten oktaederförmige Kristalle erhalten werden, jedoch zeigten diese keine Intensität auf Buerger-Präzessionsaufnahmen. Analog zum $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ könnte eine Zersetzung unter Röngenstrahlung zugrunde liegen (s. 5.3.1).

Vergleiche der IR- und FIR-Spektren (Abb. 35 und Abb. 36) mit jenen von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) und $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (s. 2.2) lassen die Bildung von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ vermuten (Tab. 27).

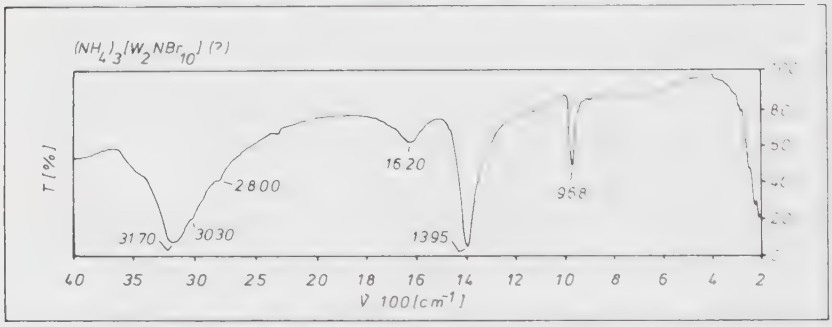


Abb. 35: IR-Spektrum des Reaktionsprodukts im System WBr_6/NH_4Br (300°) in KBr.

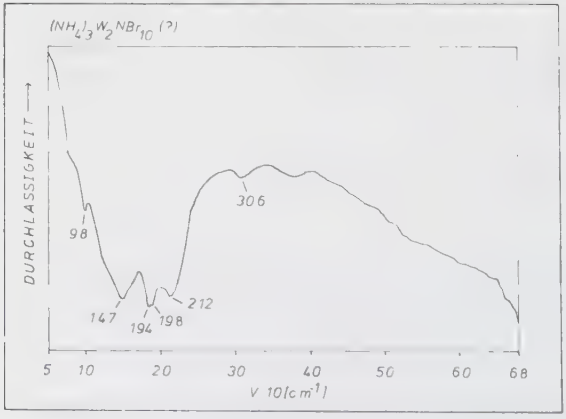


Abb. 36: FIR-Spektrum des Reaktionsprodukts im System WBr_6/NH_4Br in Polyethylen.

Den in Tab. 27 getroffenen Zuordnungen liegt ein vereinfachtes Schwingungsmodell für das Anion $M_2NX_{10}^{3-}$ zugrunde, in dem das Gerüst WNW mit der lokalen Punktsymmetrie $D_{\infty h}$ getrennt von den Gruppierungen MX_5 (C_{4v}) betrachtet wird (s. 2.2 und 5.2).

Die Absorptionen des Kations NH_4^+ bei 2800 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} können analog zum $(NH_4)_2NbOCl_5$ den Schwingungen 2 x ν_4 und ν_2 zugeordnet werden (s. 1.3 Tab. 1).

Im charakteristischen Bereich für eine Metall - Sauerstoff-Mehrfachbindung liegt die starke Schwingung bei 968 cm^{-1}. Analog zum $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) dürfte sie der antisymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{as}W_2N$ angehören.

Auffallend ist das Fehlen der Deformationsschwingung δW_2N. Allerdings konnte auch im $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ die Schwingung δNb_2N nicht zweifelsfrei zugeordnet werden (s. 2.2).

Das Ramanspektrum des intensiv farbigen Festkörpers zeigte keine genügende Intensität, so daß die erwartete symmetrische Valenzschwingung ν_sW_2N experimentell nicht gefunden werden konnte.

Gemäß Tabelle 27 dürfte die Schwingung bei 306 cm^{-1} dem Oberton der Valenzschwingung $\nu W\text{-}Br_{ax}$ bei 147 cm^{-1} angehören. Der niedrige Frequenzwert für $\nu W\text{-}Br_{ax}$ weist auf den schon mehrfach diskutierten Transeffekt hin (s. 2.2 und 5.2).

Die Schwingung bei 221 cm^{-1} wird vermutlich der antysymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{as}WBr_4$ entsprechen.

Zweifel bestehen darin, welche der beiden Schwingungen bei 194 cm^{-1} und 198 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung ν_sWBr_4 entsprechen könnte. Die Aufspaltung der Bande kann auch durch Fermi-Resonanz mit 2 x 98 cm^{-1} entstanden sein.

Im Bereich, in dem auch Gitterschwingungen zu erwarten sind, liegt die schwache Absorption bei 98 cm^{-1}.

Mattes et al. (29) ordnen Schwingungen in diesem Bereich Deformationsschwingungen δXMX zu.

Tab. 27: Schwingungsspektrum des Reaktionsprodukts im System WBr_6/NH_4Br (300°) und Vergleich mit $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14).

$(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ (?)			$(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$		
Zuordnung	Rasse	cm^{-1}/IR-Int.	Zuordnung	Rasse	cm^{-1}/IR-Int.
$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$	F_2	3170/sst	$\nu_{as}(NH)(\nu_3)$	F_2	3140/sst
$\nu_2 + \nu_4$	-	3030/Sch	$\nu_2 + \nu_4$	-	3045/Sch
$2 \times \nu_4$	-	2800/Sch	$2 \times \nu_4$	-	2820/Sch
$\delta_s(HNH)(\nu_2)$	E	1620/m	$\delta_s(HNH)(\nu_2)$	E	1620/m
$\delta_{as}(HNH)(\nu_4)$	F_2	1395/sst	$\delta_{as}(HNH)(\nu_4)$	F_2	1405/sst
$\nu_{as}W_2N$	Σ_u	968/st	$\nu_{as}Ta_2N$	Σ_u	985/st
δW_2N	Π_u	-	δTa_2N	Π_u	735/m-st
$2x\nu WBr_{ax}$	-	306/s	$2x\nu TaBr_{ax}$	-	294/s
$\nu_{as}WBr_4$	E	212/st	$\nu_{as}TaBr_4$	E	208/st
ν_sWBr_4	A_1	198/Sch 194/st	ν_sTaBr_4	A_1	202/st
νWBr_{ax}	A_1	147/sst	$\nu TaBr_{ax}$	A_1	153/sst
δBrWBr(?)	-	98/s	-	-	98/sst
-	-	-	-	-	86/Sch
-	-	-	-	-	75/Sch

Schließlich zeigt die Elementaranalyse eine gute Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ (s. Kap. C 3.13).

8.3. Bildung von $(NH_4)_2WBr_6$ - Guinier-Aufnahme

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 300° (s. 8.2) auf 400° bewirkt nach etwa zwei Wochen die Bildung von $(NH_4)_2WBr_6$ in Form eines relativ luftstabilen dunkelgrünen Pulvers.
Die Reduktion von Wolfram dürfte analog der Reaktionsgleichung 7.2 für die Bildung von $(NH_4)_2WCl_6$ ablaufen.
Zur Anfertigung einer Guinieraufnahme wurde $(NH_4)_2WBr_6$ in einer ausgeheizten Glaskapillare (Ø = 0.3 mm) unter Schutzgas versiegelt.
Erwartungsgemäß ließ sich das Röntgendiagramm analog zum $(NH_4)_2WCl_6$ (s. 7.2) kubisch indizieren. Die verfeinerte Gitterkonstante beträgt a = 1048.0(1) pm (s. Kap. C Tab. 36).
Auch die Elementaranalyse bestätigt die Bildung von $(NH_4)_2WBr_6$ (s. Kap. C 3.14).

8.4. Bildung von $WOBr_4$ - IR-Spektrum und Einkristallaufnahmen

Die in einer Glasampulle im Temperaturgradienten von 400-420° durchgeführte Reaktion von WBr_6 mit NH_4Br im Molverhältnis 1:2.3 (s. 8.2) führte innerhalb von vier Tagen zur Bildung von $WOBr_4$ in Form sehr hydrolyseempfindlicher, metallisch glänzender Kristallprismen.
Damit erfolgte in diesem Temperaturbereich die Reaktion zwischen WBr_6 und dem SiO_2 der Reaktionsampulle gemäß Gleichung 8.2.

$$2\ WBr_6 + SiO_2 \xrightarrow{400\text{-}420^\circ} 2\ WOBr_4 + SiBr_4 \qquad (8.2)$$

Das Infrarotspektrum der kristallinen Substanz in KBr zeigte eine starke Absorption bei 833 cm^{-1}. Literaturangaben

für $WOBr_4$ (60) bestätigen diese Frequenzlage für die W=O-Valenzschwingung, der infolge der W=O-W=O-Kettenstruktur im festen Zustand (62, 41) eine relativ niedrige Frequenz zukommt.

Ein Einkristall von $WOBr_4$ wurde unter Argon in einer ausgeheizten Glaskapillare (Ø = 0.3 mm) versiegelt, um Buerger-Präzessionsaufnahmen anfertigen zu können.

Aus den aufgenommenen Schichten [hk0] und [hk1] ergab sich die Laue-Symmetrie 4/m und ein tetragonales innenzentriertes Kristallgitter.

Da neben

$$h + k + l = 2n + 1$$

keine weiteren systematischen Auslöschungen auftraten, leiteten sich die Raumgruppen I4 oder I4/m (Nr. 79 bzw. Nr. 87) (20) ab.

Die aus den Filmaufnahmen grob entnommenen Gitterkonstanten

$$a = 898 \text{ pm}$$

$$c = 392 \text{ pm}$$

bestätigten die bereits von Hartung (62) bis auf einen R - Wert = 17% verfeinerte $WOBr_4$-Struktur, die in der Raum - gruppe I4 kristallisiert. Daraufhin wurde auf eine Verfeinerung der Struktur verzichtet. Genauere Kristall- und Strukturdaten sind von U. Müller (41) kürzlich publiziert worden.

9. Das System $ReCl_5/NH_4Cl$

9.1. Bildung von $(NH_4)_2ReCl_6$ - FIR-Spektrum und Guinier-Aufnahme

Da bereits der Nitridokomplex $(AsPh_4)_2W_2NCl_{10}$ (59) bekannt war, wurde im System WCl_6/NH_4Cl versucht $(NH_4)_3W_2NCl_{10}$ zu synthetisieren, wobei sich unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen $(NH_4)_3WCl_6$ bildete (s. 7.2).

In Ergänzung zu diesen Experimenten wurde versucht $(NH_4)_3Re_2NCl_{10}$ gemäß der Reaktionsgleichung 9.1 zu synthetisieren.

$$2\ ReCl_5 + 4\ NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_3Re_2NCl_{10} + 4\ HCl \qquad (9.1)$$

Dazu wurde unter Argon das äußerst hydrolyseempfindliche $ReCl_5$ mit resublimiertem NH_4Cl im Molverhältnis 1:2 in eine zuvor ausgeheizte Glasampulle überführt und am Hochvakuum abgeschmolzen.

Da $ReCl_5$ bei 220° schmilzt (21), wurden die Reaktionen bei einer Reaktionstemperatur zwischen 220° und 580° durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde jeweils zwei Wochen aufrecht erhalten. Es bildete sich stets $(NH_4)_2ReCl_6$ als luftstabiles Pulver.

Die Reduktion des Rheniums dürfte analog zum Wolfram gemäß der Reaktionsgleichung 7.2 (s. 7.2) ablaufen.

Das FIR-Spektrum von $(NH_4)_2ReCl_6$ in Polyethylen stimmt mit dem von Cs_2ReCl_6 (63) sehr gut überein (Tab. 28).

Guinier-Aufnahmen von $(NH_4)_2ReCl_6$, das in einer Glaskapillare versiegelt war, ergaben erwartungsgemäß eine kubische

Indizierung analog zur K_2PtCl_6-Struktur. Die verfeinerte Gitterkonstante a = 996.3(0) pm stimmt mit der von K_2ReCl_6 (a = 984.0 pm) gut überein (s. Kap. C Tab. 37).

Tab. 28: FIR-Spektrum von $(NH_4)_2ReCl_6$ in Polyethylen und Vergleich mit Cs_2ReCl_6 (63).

	$(NH_4)_2ReCl_6$	Cs_2ReCl_6
ν(Re-Cl) = $\nu_3(F_{1u})$ cm^{-1}	318(sst)	313
ν(Re-Cl) = $\nu_4(F_{1u})$ cm^{-1}	180(sst)	172

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkung

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Metallhalogenide sowie des überwiegenden Teils der erhaltenen Reaktionsprodukte mußte stets unter N_2- oder Ar-Atmosphäre gearbeitet werden.

Die zur Reaktionsdurchführung verwendeten Glasampullen sowie die Aufbewahrungsgefäße (Schlenkrohre) wurden jeweils vor ihrer Verwendung mehrere Stunden am Hochvakuum ausgeheizt.

Für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden die Verbindungen unter Ar-Atmosphäre mit gut getrocknetem KBr (für IR-Spektroskopie) sowie mit trocknem Polyethylen (für FIR-Spektroskopie) verrieben und gepreßt.

Das verwendete Schutzgas wurde zur Trocknung über P_2O_5 und zur Entfernung restlicher Sauerstoffspuren über BTS-Katalysator geleitet.

2. Die Ausgangsverbindungen

$NbCl_5$, $NbBr_5$, NbI_5, $TaCl_5$, TaI_5, $MoCl_5$, WCl_6, WBr_6 sowie $ReCl_5$ wurden nach Arbeitsvorschriften von G. Brauer (21) hergestellt.

Die zur Synthese der Metallhalogenide verwendeten Halogene wurden ebenfalls nach G. Brauer (21) gereinigt.

Ferner wurden NH_4Cl, NH_4Br und NH_4I vorgetrocknet und in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit offener Flamme mehrmals unter Vakuum resublimiert.

3. Darstellungsmethoden

Die Ausgangsverbindungen wurden unter Schutzgas in Glasampullen überführt und gut verrieben. Anschließend wurden die Glasampullen unter Hochvakuum abgeschmolzen.

Die verwendeten Glasampullen hatten folgende Abmessungen:

Außendurchmesser: 18 mm

Länge: 230 mm

Volumen: etwa 35 cm^3

Glasdicke: 2 mm

Sie wurden während der Reaktion mit einem Schutzrohr aus Stahl umgeben.

Zur Abtrennung von eventuellem Ammoniumhalogenidüberschuß wurde gegen Ende der Reaktionszeit der Stahlmantel zu etwa einem Drittel aus dem Ofen herausgezogen.

Wegen des Überdrucks durch das gebildete Halogenwasserstoffgas erfolgte die Öffnung der Glasampullen gemäß Abbildung 37 erst nach dem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff.

3.1. $(NH_4)_2NbOCl_5$

Beim Umsatz von 800 mg (2.96 mmol) $NbCl_5$ mit ca. 317 mg (5.93 mmol) NH_4Cl bei 400^o konnte $(NH_4)_2NbOCl_5$ innerhalb von fünf Wochen in Form äußerst hydrolyseempfindlicher violetter Kristallwürfel neben mikrokristallinem Pulver erhalten werden.

Elementaranalyse:

Ber.:	Cl: 56.37	N: 8.69	H: 2.50	%
Gef.:	Cl: 55.01	N: 8.69	H: 2.65	%

3.2. $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$

$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ bildete sich in Form äußerst hydrolyseempfindlicher hellroter Kristallplättchen neben dunkelrotem Pulver durch Umsetzung von 850 mg (1.73 mmol) $NbBr_5$ mit 338 mg (3.46 mmol) NH_4Br bei 420° innerhalb von 48 Stunden.

Elementaranalyse:

Ber.: Br: 75.88 N: 5.32 H: 1.15 %

Gef.: Br: 76.08 N: 4.62 H: 1.36 %

3.3. NH_4NbOBr_4

Bei der Umsetzung von 550 mg (1.12 mmol) $NbBr_5$ mit ca. 150 mg (1.53 mmol) NH_4Br bei 420° fiel NH_4NbOBr_4 innerhalb von 48 Stunden in Form äußerst luftempfindlicher hellroter Kristallprismen an.

Elementaranalyse:

Ber.: Br: 71.57 N: 3.14 H: 0.90 %

Gef.: Br: 73.65 N: 3.04 H: 0.96 %

3.4. $NbOBr_3$

$NbOBr_3$ entstand als gelbes Nebenprodukt bei der Darstellung von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ in Form eines äußerst hydrolyseempfindlichen, watteartigen Festkörpers. Dabei wurde ein Ansatz von 840 mg (1.71 mmol) $NbBr_5$ und ca. 340 mg (3.47 mmol) NH_4Br bei 320° und eine Reaktionsdauer von einer Woche gewählt.

3.5. $(NH_4)_2NbBr_6$

$(NH_4)_2NbBr_6$ bildete sich in Form hydrolyseempfindlicher,

dunkelroter Kristallprismen neben $NbOBr_3$ als weiteres Nebenprodukt bei der Synthese von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$, wenn 780 mg (1.58 mmol) $NbBr_5$ und 310 mg (3.16 mmol) NH_4Br mehrere Tage lang auf 320° erhizt wurden.

3.6. $(NH_4)_2NbNI_4$

Umsetzungen von 910 mg (1.25 mmol) NbI_5 mit 363 mg (2.50 mmol) NH_4I im Temperaturgradienten von 380° bis 430° führten innerhalb von 24 Stunden zu äußerst hydrolyseempfindlichen, metallisch glänzenden Kristallprismen der vermutlichen Zusammensetzung $(NH_4)_2NbNI_4$.

3.7. NH_4I_3

Dunkelrote luftstabile Kristallprismen von NH_4I_3 konnten als Nebenprodukt bei den Syntheseversuchen von $(NH_4)_3Nb_2NI_{10}$ aus 950 mg (1.31 mmol) NbI_5 und ca. 379 mg (2.62 mmol) NH_4I bei 350 - 410° nach einer Woche isoliert werden.

3.8. System $TaCl_5/NH_4Cl$

Im System $TaCl_5/NH_4Cl$ erfolgte die Umsetzung zwischen 990 mg (2.76 mmol) $TaCl_5$ und 300 mg (5.52 mmol) NH_4Cl bei 400° innerhalb 2 bis 3 Wochen. Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts, vermutlich ein Nitridokomplex, konnte noch nicht zweifelsfrei festgestellt werden.

3.9. $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$

$(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ bildete sich innerhalb von 4 - 5 Tagen in Form

von metallisch glänzenden Kristallprismen und Kristallnadeln aus 1340 mg (1.64 mmol) TaI_5 und 480 mg (3.28 mmol) NH_4I bei 400°.

Elementaranalyse:

Ber.: I: 74.69 N: 3.30 H: 0.71 %

Gef.: I: 74.41 N: 3.17 H: 0.83 %

3.10. $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$

Aus der Mischung von 410 mg (1.50 mmol) $MoCl_5$ und ca. 160 mg (3.0 mmol) NH_4Cl bildete sich bei einer Reaktionstemperatur von 420° innerhalb drei Wochen ein ziegelrotes luftstabiles Pulver von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$.

Elementaranalyse:

Ber.: Cl: 56.47 N: 7.44 H: 2.14 %

Gef.: Cl: 54.55 N: 7.01 H: 2.33 %

3.11. $(NH_4)_2MoCl_6$

Durch Umsetzung von 500 mg (1.38 mmol) $MoCl_5$ mit ca. 196 mg (3.86 mmol) NH_4Cl bei 275° entsteht innerhalb von drei Wochen $(NH_4)_2MoCl_6$ in Form eines luftstabilen, dunkelgrünen Pulvers.

Elementaranalyse:

Ber.: Cl: 61.70 N: 8.13 H: 2.34 %

Gef.: Cl: 61.32 N: 10.50 H: 2.95 %

3.12. $(NH_4)_2WCl_6$

Innerhalb einer Woche Reaktionszeit bei 350° bildet sich aus 570 mg (1.44 mmol) WCl_6 und ca. 154 mg (2.88 mmol) NH_4Cl

ein an der Luft relativ stabiles, violettes Pulver von $(NH_4)_2WCl_6$.

Elementaranalyse:

Ber.: Cl: 49.17 N: 6.48 H: 1.86 %

Gef.: Cl: 48.53 N: 6.83 H: 1.75 %

3.13. $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$

Ein Ansatz von 570 mg (0.86 mmol) WBr_6 mit ca. 194 mg (1.98 mmol) NH_4Br bei 300° führt innerhalb von zwei Wochen zu einem relativ luftstabilen, dunkelgrünen Pulver von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$.

Elementaranalyse:

Ber.: Br: 64.60 N: 4.53 H: 1.14 %

Gef.: Br: 64.90 N: 5.08 H: 1.13 %

3.14. $(NH_4)_2WBr_6$

Unter den Bedingungen, die zur Synthese von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ gewählt wurden, jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 400°, bildete sich $(NH_4)_2WBr_6$ in Form eines weitgehend luftstabilen, dunkelgrünen Pulvers.

Elementaranalyse:

Ber.: Br: 68.55 N: 4.01 H: 1.15 %

Gef.: Br: 65.67 N: 3.94 H: 1.08 %

3.15. $WOBr_4$

Bei Anwendung der zur Synthese von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ gewählten Einwaagen entsteht im Temperaturgradienten von 400 - 420°

innerhalb von vier Tagen $WOBr_4$ in Form sehr hydrolyse - empfindlicher, metallisch glänzender Kristallprismen.

3.16. $(NH_4)_2ReCl_6$

Aus einer Reaktionsmischung von 530 mg (1.46 mmol) $ReCl_5$ und ca. 160 mg (2.92 mmol) NH_4Cl bildet sich innerhalb von zwei Wochen bei Temperaturen von 220° bis 580° stets $(NH_4)_2ReCl_6$ in Form eines dunkelgrünen, luftstabilen Pulvers.
Elementaranalyse:

Ber.:	Cl: 48.90	N: 6.44	H: 1.85	%
Gef.:	Cl: 46.01	N: 6.14	H: 1.65	%

4. Öffnen der Reaktionsampullen

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, führten die Umsetzungen zwischen Metallhalogenid und Ammoniumhalogenid meistens zu äußerst hydrolyseempfindlichen Reaktionsprodukten neben größeren Mengen an Halogenwasserstoffgas.
Um die Explosion der Reaktionsampullen zu vermeiden, wurden diese in einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Styroporbehälter eingeführt und nach Einfrierung der gasförmigen Produkte angeritzt.
Die Ampullen wurden sorgfältig mit einer Quick-fit-Verbindung (Normschliff NS 29 mit Schraubgewinde) an die Vakuum-Apparatur ausgetauscht und mindestens 15 Stunden gemäß Abbildung 37 (ohne Kühlung) am Hochvakuum vorgetrocknet. Anschließend konnte unter ständiger Kühlung und unter Argon als Schutzgas mit einem glühenden Glasstab gefahrlos aufgesprengt werden,

ohne daß Zersetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte eintrat. Nach Unterbrechung der Kühlung und Spülung mit Schutzgas konnte die Halogenwasserstoffsäure im Abzug rasch entfernt werden.

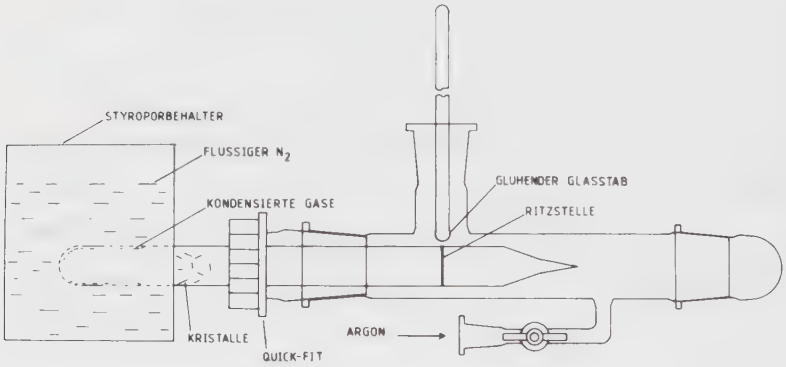


Abb. 37: Öffnung der Reaktionsampullen unter Schutzgas.

5. Abfüllen der Einkristalle

Abbildung 38 zeigt die verwendete Glasaparatur zum Abfüllen von Einkristallen unter Schutzgas. Dabei handelte es sich um ein waagerecht liegendes Abfüllgerät mit drei Verjüngungen, welche über Silikonschläuche mit Glaskapillaren (Mark-Röhrchen Ø = 0.3 mm) verbunden wurden. Durch diese Mark-Röhrchen wurden ausgezogene Glasfäden geführt und die Verjüngungen mit einem Schutzrohr verschlossen. Anschließend wurde das gesamte System längere Zeit am Hochvakuum getrocknet. Unter Argon-Spülung

wurde nun die offene Glasampulle möglichst rasch mit der Apparatur verbunden (gemäß Abb. 37) und sofort erneut evakuuiert. Die ausgewählten Einkristalle wurden mit Hilfe eines aus - gezogenen Glasstabes einzeln auf einen beweglichen und etwa 10 mm hohen Glastisch gebracht. Nach Entfernung des Schutz- rohres, wurde der Glasfaden mit wenig lösungsmittelfreiem Klebstoff versehen und mit dem anhaftenden Einkristall sorgfältig durch die Glaskapillare gezogen bis der Kristall an der gewünschten Stelle im Mark-Röhrchen klebte, so daß nun der Glasfaden wieder entfernt werden konnte. Die Härtung des Klebstoffes erfolgte während mindestens zwei Stunden im Hochvakuum. Schließlich konnte die Glaskapillare unter Argon-Spülung in der gewünschten Länge abgeschmolzen werden.

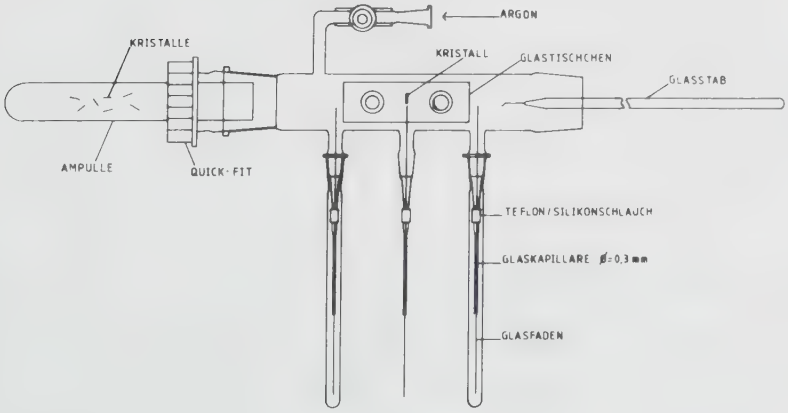


Abb. 38: Abfüllung der Einkristalle unter Schutzgas.

6. Analysemethoden

6.1. Chlor-, Brom- und Iodanalysen

Zur Bestimmung des Halogengehalts, wurden die Verbindungen nach Schöniger (64) aufgeschlossen. Chlor und Brom wurden mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon nach Dirscherl (65), Iod mit $Na_2S_2O_3$ nach Leipert (66, 67) titriert.

6.2. Stickstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung des Stickstoff- und Wasserstoffgehalts erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

7. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

7.1. IR- und FIR-Spektren

a. IR-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} - 200 cm^{-1}:
   Fma. PERKIN ELMER
   597 Infrared Spectrophotometer
b. FIR-Spektren im Bereich von 700 cm^{-1} - 50 cm^{-1}:
   Fma. BRUKER
   IFS 114 c

7.2. Guinier-Aufnahmen

Die Aufnahmen der Pulverdiagramme erfolgten mit einer Guinier-Kamera, Modell FR 552, der Fma. ENRAF-NONIUS ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung, λ= 154.051 pm, Quarzmonochromator). Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden unter einer Ar-Atmosphäre fein verrieben und in ausgeheizten Glaskapillaren (Mark-Röhrchen Ø = 0.3 mm)

gemäß Abbildung 38 versiegelt.

7.3. Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen

Die Anfertigung der Buerger-Präzessionsaufnahmen erfolgte auf folgenden Geräten:
Buerger-Kamera der Fma. ENRAF-NONIUS
Reciprocal Lattice Explorer der Fma. STOE-DARMSTADT

Zur Vermessung der Einkristallintensitäten diente ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Fma. ENRAF-NONIUS (36).

8. Guinier-Röntgendiagramme

Tab. 29: Reflexabfolge und Indizierung von $(NH_4)_2NbOCl_5$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegt die Gitterkonstante a = 1004.8 pm zugrunde. Die Raumgruppe ist Fm3m.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
100	580,14	176,3	176,3	1 1 1
95	502,79	234,7	235,0	0 0 2
10	355,48	469,5	470,1	0 0 2
50	302,95	646,5	646,4	1 1 3
50	290,18	704,6	705,1	2 2 2
80	251,25	939,8	940,2	0 0 4
10	230,53	1116,4	1116,5	1 3 3
50	224,69	1175,2	1175,2	0 2 4
7	205,10	1410,4	1410,3	2 2 4
20	193,36	1586,9	1586,6	1 1 5
50	177,61	1880,7	1880,4	0 4 4

Fortsetzung Tab. 29:

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
20	169,82	2057,2	2056,7	1 3 5
20	167,48	2115,3	2115,4	0 0 6
7	153,21	2527,4	2526,7	3 3 5
7	151,45	2586,6	2585,5	2 2 6
15	145,04	2820,2	2820,5	4 4 4
15	140,69	2997,3	2996,8	1 5 5
10	139,34	3055,8	3055,6	0 4 6
10	130,81	3467,0	3466,9	3 5 5
7	125,59	3761,5	3760,7	0 0 8
15	121,81	3998,2	3995,8	0 2 8

Tab. 30: Reflexabfolge und Indizierung von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 727.8 pm und c = 1932.8 pm zugrunde. Die Raumgruppe ist P4/mnc.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
5	962,49	64,0	63,5	0 0 2
100	683,30	127,1	127,9	0 1 1
20	606,49	161,3	-	
50	515,42	223,3	224,0	1 1 0
70	482,61	254,7	254,1	0 0 4
40	341,42	509,0	509,0	0 1 5

Fortsetzung Tab. 30:

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
60	325,63	5559,5	560,0	1 2 0
70	322,17	571,6	571,7	0 0 6
5	309,17	620,7	621,0	1 1 5
80	290,88	701,2	702,1	0 2 4
60	270,03	813,6	814,0	1 2 4
80	258,26	889,5	890,1	0 1 7
15	240,73	1023,8	1023,8	0 3 1
50	230,25	1119,1	1119,9	1 3 0
10	228,95	1131,8	1131,7	1 2 6
10	227,07	1150,7	1150,0	2 2 4
70	201,11	1467,0	1467,6	2 2 6
15	187,23	1692,5	1691,6	1 3 6
10	182,25	1786,3	1786,1	0 3 7
10	179,30	1845,4	1846,3	1 2 9
10	176,78	1898,5	1898,1	1 3 7
10	176,12	1912,8	1912,3	2 2 8
10	170,72	2035,6	2036,0	0 2 10
50	166,18	2148,3	2148,0	1 2 10
5	160,82	2293,9	2294,3	0 3 9
10	130,35	3491,9	3491,9	1 4 10
10	124,99	3797,8	3797,1	1 1 15

Tab. 31: Reflexabfolge und Indizierung von NH_4NbOBr_4. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 1270.2 pm, b = 1384.7 pm, c = 773.3 pm und $\beta = 114.4^o$ zugrunde. Die Raumgruppe ist C2/m, Cm oder C2.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
30	697,44	122,0	123,8	0 2 0
50	665,61	133,9	134,7	1 1 -1

Fortsetzung Tab. 31:

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	h k l
50	377,82	415,6	415,0	2 0 -2
90	371,45	430,0	430,1	3 1 0
10	331,98	538,3	538,8	2 2 -2
10	313,57	603,4	602,3	0 2 2
100	297,05	672,4	672,4	2 4 0
15	269,99	813,9	817,8	1 5 0
10	260,84	872,0	877,2	1 5 -1
10	258,22	889,8	892,8	2 0 -3
15	257,07	897,8	896,9	2 0 2
10	249,53	952,8	958,2	3 1 -1
20	231,40	1108,0	1111,6	3 3 -1
10	228,59	1135,5	1139,8	5 1 0
10	225,19	1170,0	1172,7	3 3 0
15	223,48	1188,0	1187,4	4 2 -3
10	205,05	1411,1	1416,9	1 5 2
10	197,72	1517,6	1517,6	3 3 2
25	195,35	1554,7	1558,7	4 4 -3
10	194,68	1565,5	1568,2	4 4 1
15	193,77	1580,1	1580,3	1 3 3
15	185,52	1723,7	1720,5	6 2 0
15	184,61	1740,9	1740,2	1 7 1
10	180,34	1824,2	1823,5	4 6 0
10	176,57	1903,0	1902,2	7 1 -1
10	169,48	2065,6	2065,4	6 0 -4
5	169,05	2076,2	2075,3	1 5 3
15	165,92	2155,2	2155,2	4 4 4
5	150,42	2622,1	2624,8	5 7 0
5	147,58	2724,0	2725,6	2 6 -4
10	145,11	2817,6	2817,8	1 7 3
10	141,58	2959,7	2962,3	8 2 0
5	140,19	3018,8	3017,9	9 1 -2
5	125,72	3753,5	3757,6	6 0 3

Tab. 32: Reflexabfolge des Reaktionsprodukts im System $TaCl_5/NH_4Cl$.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\theta_{gef.}$
100	659,69	136,3
80	497,61	239,6
10	468,91	269,8
55	465,01	274,4
10	339,23	515,6
10	337,59	520,6
10	335,72	526,4
45	328,19	550,8
40	309,44	619,6
10	276,28	777,3
15	274,88	785,2
10	262,36	862,0
45	247,82	966,0
30	238,79	1040,0
20	231,92	1103,1
20	221,47	1209,6
20	218,49	1242,8
10	199,70	1487,6
10	197,52	1520,7
15	193,00	1592,8
10	179,93	1832,6
10	176,43	1906,1
10	175,14	1934,3
30	172,02	2005,1
20	169,08	2075,4
10	154,33	2491,0

Tab. 33: Reflexabfolge und Indizierung von $(NH_4)_2MoCl_6$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegt die Gitterkonstante a = 997.2 pm zugrunde.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
100	576,31	178,6	179,0	1 1 1
90	498,85	238,4	238,6	0 0 2
20	252,90	476,4	477,2	0 2 2
70	300,72	656,1	656,2	1 1 3
70	287,97	715,4	715,8	2 2 2
80	249,37	954,1	954,5	0 0 4
20	228,81	1133,3	1133,4	1 3 3
60	223,01	1193,0	1193,1	0 2 4
10	203,55	1431,9	1431,7	2 2 4
15	191,96	1610,0	1610,6	1 1 5
80	176,31	1908,7	1908,9	0 4 4
30	168,59	2087,5	2087,9	1 3 5
30	166,23	2147,2	2147,5	0 0 6
10	152,07	2565,7	2565,1	3 3 5
5	150,36	2624,4	2624,7	2 2 6
20	143,94	2863,5	2863,4	4 4 4
10	139,63	3043,0	3042,3	1 7 1
5	138,31	3101,6	3102,0	0 4 6
15	129,83	3519,9	3519,5	1 7 3

Tab. 34: Reflexabfolge von $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$
50	855,02	81,2
35	722,24	113,7
50	620,95	153,9
100	582,03	175,1

Fortsetzung Tab. 34:

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$
100	582,03	175,1
10	574,06	180,0
10	536,54	206,1
20	502,18	235,3
10	448,62	294,8
10	427,28	325,0
25	357,92	463,1
20	329,45	546,6
35	298,90	664,1
30	291,29	699,2
60	271,74	803,4
10	255,24	910,7
50	250,55	945,1
45	231,87	1103,5
20	229,43	1127,1
45	222,54	1198,0
5	290,44	1352,6
10	191,44	1618,9
10	182,92	1773,2
10	180,58	1819,3
45	178,61	1859,8
10	175,38	1928,8
10	170,71	2035,8
10	168,48	2090,1
10	166,84	2131,3
10	153,40	2521,2
10	149,30	2661,7
10	145,51	2802,3

Tab. 35: Reflexabfolge und Indizierung von $(NH_4)_2WCl_6$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegt die Gitterkonstante a = 1000.1 pm zugrunde. Die Raumgruppe ist Fm3m.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
100	578,90	177,0	177,9	1 1 1
95	500,84	236,5	237,3	2 0 0
35	353,82	473,9	474,5	2 2 0
75	301,64	652,1	652,4	3 1 1
5	288,86	711,0	711,8	2 2 2
75	250,05	948,9	949,0	4 0 0
35	229,54	1126,1	1126,9	3 3 1
40	223,63	1186,4	1186,3	4 2 0
15	204,09	1424,4	1423,5	4 2 2
40	176,78	1898,4	1898,0	4 4 0
20	169,05	2076,0	2075,9	5 3 1
5	152,50	2551,2	2550,4	5 3 3
15	144,33	2848,0	2847,0	4 4 4
15	140,04	3025,3	3024,9	7 1 1
10	133,64	3321,9	3321,5	6 4 2
15	130,20	3499,9	3499,4	7 3 1
10	121,28	4033,4	4033,3	8 2 0

Tab. 36: Reflexabfolge und Indizierung von $(NH_4)_2WBr_6$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegt die Gitterkonstante a = 1048.0 pm zugrunde. Die Raumgruppe ist Fm3m.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
100	605,12	162,0	162,1	1 1 1
95	524,11	216,0	216,1	2 0 0
30	315,92	594,4	594,2	3 1 1

Fortsetzung Tab. 36:

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
50	302,62	647,8	648,2	2 2 2
70	261,93	864,8	864,3	4 0 0
10	240,44	1026,2	1026,4	3 3 1
45	234,24	1081,3	1080,4	4 2 0
25	201,68	1458,7	1458,5	5 1 1
65	185,21	1729,5	1728,6	4 4 0
15	177,12	1891,2	1890,6	5 3 1
15	174,70	1944,0	1944,7	0 0 6
5	159,00	2322,0	2322,8	5 3 3
10	158,00	2376,6	2376,8	6 2 2
30	151,27	2592,7	2592,9	4 4 4
10	146,76	2754,6	2754,9	7 1 1
10	145,32	2809,3	2809,0	6 4 0
5	136,43	3187,5	3187,1	7 3 1
5	131,01	3456,7	3457,2	8 0 0
10	127,10	3672,8	3673,3	8 2 0

Tab. 37: Reflexabfolge und Indizierung von $(NH_4)_2ReCl_6$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegt die Gitterkonstante a = 996.3 pm zugrunde. Die Raumgruppe ist Fm3m.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
100	575,45	179,2	179,3	1 1 1
95	498,09	239,1	239,1	2 0 0
35	352,36	477,8	478,2	2 2 0
70	300,46	657,2	657,5	3 1 1
5	287,72	716,7	717,2	2 2 2
65	249,05	956,5	956,3	4 0 0
30	228,57	1135,6	1135,6	3 3 1
55	222,78	1195,5	1195,4	4 2 0

Fortsetzung Tab. 37:

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
20	203,42	1433,8	1434,5	4 2 2
35	191,75	1613,5	1613,8	5 1 1
45	176,11	1912,9	1912,7	4 4 0
40	168,43	2091,5	2092,0	5 3 1
35	166,04	2152,1	2151,7	6 0 0
10	157,55	2390,1	2390,8	6 2 0
15	151,94	2570,0	2570,1	5 3 3
20	143,80	2869,3	2869,0	4 4 4
25	139,51	3048,3	3048,3	7 1 1
15	138,17	3107,9	3108,1	6 4 0
10	133,11	3348,3	3347,2	6 4 2
20	129,68	3528,0	3526,5	5 5 3
5	124,55	3824,6	3825,3	8 0 0
20	120,81	4064,9	4064,4	8 2 0

9. Fo - Fc - Tabellen

In den Tabellen 38 bis 40 sind die aus Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren Fo den berechneten Werten Fc folgender Verbindungen gegenübergestellt:

NH_4I_3 (Tabelle 38)

$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ (Tabelle 39)

$(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ (Tabelle 40)

Den einzelnen Berechnungen liegen die Atomformfaktoren für die neutralen Atome nach Cromer und Mann (68) zugrunde.

Die Tabellen wurden gesondert abgeheftet und können bei Prof. Dr. J. Strähle, Inst. für Anorganische Chemie der Universität Tübingen in 7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

eingesehen werden.

10. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme angewandt:

Guinier — Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, K. Krogman, Karlsruhe 1967.

Giver — Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K. Krogman, Karlsruhe 1967.

CAD 4-LP — Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisationskorrektur der Meßwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fma. ENRAF-NONIUS. U. Müller und M. Weishaupt, Marburg/Tübingen 1971/1976.

SDP — "Structure Determination Package", Fma. ENRAF-NONIUS.

ORTEP — Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen. C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory Tenesse 1965, bearbeitet von E. Elbrachtes, P. C. Haegele, H. Kreibohm und N. Krier, Ulm-Wiblingen 1973.

Visser — Automatisches Indizierungsprogramm nach P. M. De Wolff (69), von J. W. Visser, Delft 1969 (70).

Die Berechnungen erfolgten auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung an der Universität Tübingen.

Die Berechnungen mit dem Programpaket SDP zur Strukturbestimmung, sowie mit dem Programm ORTEP wurden auf einer PDP 11/60 durchgeführt.

Die graphischen Darstellungen wurden auf einem "Intelligent Graphics Terminal" der Fma. HEWLETT PACKARD Modell 2647 angefertigt.

D) ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel in der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von zweikernigen Nitridokomplexen mit einer symmetrischen und linearen Stickstoffbrücke $[M_2NX_{10}]^{3-}$ (M = Nb, Ta, Mo, W, Re und X = Cl, Br, I) durch Ammonolysereaktionen im festem Zustand zwischen Übergangsmetallhalogeniden und Ammonium - halogenid. Dabei wurden $NbCl_5$, $TaCl_5$, $MoCl_5$, WCl_6 und $ReCl_5$ mit NH_4Cl, $NbBr_5$ und WBr_6 mit NH_4Br sowie NbI_5 mit NH_4I unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt. Bei den Reaktionen zwischen Metallchloriden und Ammonium - chlorid ergaben sich nur im System $TaCl_5/NH_4Cl$ Indizien für die Bildung eines Nitridokomplexes, während die Umsetzungen zwischen den Metallbromiden und -Iodiden mit Ammoniumbromid bzw. Ammoniumiodid zu den gewünschten Nitridoverbindungen führten.

Im System $NbCl_5/NH_4Cl$ bildete sich bei 400° $(NH_4)_2NbOCl_5$. Es kristallisiert kubisch analog zur K_2PtCl_6-Struktur in der Raumgruppe Fm3m mit der Gitterkonstante a = 1004.8 pm.

Im System $TaCl_5/NH_4Cl$ weist das bei 400° erhaltene Reaktionsprodukt aufgrund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen und durch Vergleiche mit $(AsPh_4)_2WNCl_5$ (52) auf die Bildung eines Nitridokomplexes hin, dessen genaue Zusammensetzung jedoch nicht festgelegt werden konnte.

Der Umsatz von $MoCl_5$ mit NH_4Cl führte stets zur Reduktion des Molybdäns. Bei 420° bildete sich $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ und bei 275° $(NH_4)_2MoCl_6$. $(NH_4)_3Mo_2Cl_9$ konnte aufgrund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen zweifelsfrei charakterisiert werden. $(NH_4)_2MoCl_6$ kristallisiert kubisch in der Raumgruppe

Fm3m mit der Gitterkonstante a = 997.3 pm. Es ist isotyp zum K_2PtCl_6.

Auch im System WCl_6/NH_4Cl tritt die Reduktion des Wolframs ein. Bei 350° entsteht $(NH_4)_2WCl_6$. Erwartungsgemäß kristallisiert $(NH_4)_2WCl_6$ wie $(NH_4)_2MoCl_6$ kubisch in der Raumgruppe Fm3m und a = 1000.1 pm.

Aus dem Reaktionsgemisch $ReCl_5/NH_4Cl$ bildete sich zwischen 220° und 580° unter Reduktion des Rheniums stets $(NH_4)_2ReCl_6$. Es kristallisiert ebenfalls im K_2PtCl_6-Typ mit a = 996.3 pm.

$(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ konnte bei 420° im System $NbBr_5/NH_4Br$ isoliert werden. Es kristallisiert tetragonal mit Z = 2 in der Raumgruppe P4/mnc und den Gitterkonstanten a = 727.8 pm und c = 1932.9 pm.

Das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ mit der Punktsymmetrie D_{4h} besteht aus zwei über das Nitrido-Stickstoffatom eckenverknüpften Oktaedern. Es liegt eine lineare und symmetrische Stickstoffbrücke vor, deren Bindungsabstand NbN = 184.5 pm eine NbN-Doppelbindung nahelegt. Im IR-Spektrum findet man die antisymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as}Nb_2N$ bei 904 cm^{-1} im charakteristischen Bereich für eine NbN-Mehrfachbindung. Für die Deformationsschwingung δNb_2N konnte keine zweifelsfreie Zuordnung getroffen werden. Unter Zugrundelegung eines Dreimassenmodells mit der Lokalsymmetrie $D_{\infty h}$ für das Anion $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ wurde δNb_2N bei 245 cm^{-1} zugeordnet. Im Ramanspektrum wird die symmetrische Valenzschwingung ν_sNb_2N bei 203 cm^{-1} beobachtet.

Reaktionen bei 420° zwischen $NbBr_5$ und NH_4Br im Unterschuß bezüglich der Stöchiometrie zur Bildung von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ führten zur Bildung von NH_4NbOBr_4.

Die Schwingungsspektren von NH_4NbOBr_4 und $AsPh_4RuNBr_4$ stimmen gut überein. Die sehr starke Absorption bei 793 cm^{-1} charakterisiert die NbO-Valenzschwingung im Erwartungsbereich für eine NbO-Doppelbindung.

NH_4NbOBr_4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m, C2 oder Cm und mit den Gitterkonstanten a = 1270.2 pm, b = 1384.8 pm, c = 773.4 pm und $\beta = 114.4^o$.

Umsetzungen von WBr_6 mit NH_4Br bei 300° deuten auf die Bildung von $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ hin. Im IR-Spektrum wurde die starke Schwingung bei 968 cm^{-1} der antisymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{as}W_2N$ zugeordnet, im charakteristischen Bereich für eine WN-Mehrfachbindung. Das FIR-Spektrum stimmt mit dem von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14) gut überein.

Eine Temperaturerhöhung auf 400° führte zur Bildung von $(NH_4)_2WBr_6$. Es kristallisiert kubisch in der Struktur des K_2PtCl_6 mit der Gitterkonstante a = 1048 pm.

Ammonolysereaktionen zwischen NbI_5 und NH_4I im Temperaturbereich von 350-410° weisen aufgrund von Einkristalluntersuchungen auf die Bildung von $(NH_4)_2NbNI_4$ hin. Dabei ergab sich ein tetragonales Kristallsystem in der Raumgruppe P4/mnc mit den Gitterkonstanten a = 778.9 pm und c = 1194 pm.

In diesem System konnten NH_4I_3-Kristalle als Nebenprodukt isoliert werden, dessen Struktur bereits von Cheesman und Finney (42) bis zu einem Gütefaktor von R = 32% bestimmt wurde. Eine Neubestimmung und Verfeinerung der Struktur ergab Übereinstimmung mit dem Modell dieser Autoren und einen R-Wert von 3.3%.

$(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ konnte bei 400° durch Ammonolysereaktion von TaI_5 mit NH_4I erhalten werden.

$(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ kristallisiert tetragonal mit Z = 2 in der Raumgruppe I4/mmm mit den Gitterkonstanten a = 762.5 pm und c = 1990.3 pm. Aufgrund einer Fehlordnung konnte die Struktur von $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ nur bis zu einem Gütefaktor von R = 19.1% verfeinert werden. Das Anion $Ta_2NI_{10}^{3-}$ ist analog dem $Nb_2NBr_{10}^{3-}$ aufgebaut und hat D_{4h}-Symmetrie. Der Bindungsabstand TaN = 184.8 pm charakterisiert eine TaN-Doppelbindung. Das IR-Spektrum zeigt die erwartete antisymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as}Ta_2N$ bei 934 cm^{-1} im Erwartungsbereich für eine TaN - Mehrfachbindung. Im Vergleich zum IR-Spektrum von $(NH_4)_3Ta_2NBr_{10}$ (14), erscheint die Deformationsschwingung δTa_2N bei 708 cm^{-1}.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] - W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev. 8, 373 (1972).

[2] - M. Ciechanowicz, W. P. Griffith, D. Pawson und A. C. Skapski, Chem. Commun., 876 (1971).

[3] - N. Q. Dao und D. Breitinger, Spectrochim. Acta Part A, 27, 905 (1971).

[4] - D. Breitinger und N. Q. Dao, J. Organometal. Chem. 15, P21 (1968).

[5] - K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 413-426 (1981); Angew. Chem. 93, 451-464 (1981).

[6] - K. Dehnicke, Angew. Chem. 6, 253-259 (1967).

[7] - J. Strähle und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965).

[8] - M. A. Glushkova, M. M. Ershova und Yu. A. Buslaev, Russ. J. Inorg. Chem. 10, 1290 (1965).

[9] - M. A. Glushkova und M. M. Evteeva, Russ. J. Inorg. Chem. 6, 9 (1961).

[10]- Yu. A. Buslaev, Yu. Ya. Kharitonov und S. M. Sinitsyna, Russ. J. Inorg. Chem. 10, 287 (1965).

[11] - Yu. A. Buslaev, S. M. Sinitsyna, M. A. Glushkova, M. M. Ershova und M. Ma. Polikarpova, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Materialy 1(4), 498-502 (1965) (Russ); Chem.

Abstracts 63, 7868a (1965).

[12] - M. A. Glushkova, M. M. Ershova und Yu. A. Buslaev, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Materialy 3, 2259 (1967); Inorg. Materials 3, 1971 (1967).

[13] - M. Weishaupt und J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 429, 261-269 (1977).

[14] - K. P. Frank, Dissertation, Tübingen 1983.

[15] - K. P. Frank, J. Strähle und J. Weidlein, Z. Naturforsch. 35b, 300 - 306 (1980).

[16] - M. Weishaupt, Diplomarbeit, Karlsruhe 1973.

[17] - A. Sabatini und I. Bertini, Inorg. Chem. 5, 204 (1966).

[18] - K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York 1977, 3rd Edition.

[19] - M. Epple, Dissertation, Tübingen 1978.

[20] - International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1969.

[21] - G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, III Band, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1981.

[22] - J. H. Canterford, R. Colton und I. B. Tomkins, Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 471-475 (1968).

[23] - R. Colton und G. G. Rose, Aust. J. Chem. 21, 883 (1968).

[24] - F. W. Moore und M. L. Larson, Inorg. Chem. 6, 998 (1967).

[25] - D. Brown, J. Chem. Soc. 4944 (1964).

[26] - J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen, I Band, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1981.

[27] - W. P. Griffith, J. Chem. Soc. (A), 211 (1969).

[28] - K. Dehnicke und H. Prinz, Z. anorg. allg. Chem. 490, 171 (1982).

[29] - R. Mattes, M. Moumen und I. Pernoll, Z. Naturforsch. 30b, 210 (1975).

[30] - A. McL. Mathieson, Acta Cryst. 5, 185 (1952).

[31] - M. Ciechanowicz und A. C. Skapski, J. Chem. Soc. (A), 1792 (1971).

[32] - J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme -Verlag, Stuttgart 1982.

[33] - H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie-Eine Einführung, Verlag chemie, Weinheim 1975.

[34] - R. J. Collin, W. P. Griffith und D. Pawson, J. Mol. Struct., 19, 531 (1973).

[35] - D. J. Hewkin und W. P. Griffith, J. Chem. Soc. (A), 472 (1966).

[36] - Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4, Fma. ENRAF-NONIUS, Delft. MoK$_\alpha$-Strahlung, Graphit-Monochromator.

[37] - "Structure Determination Package" - Fma. ENRAF-NONIUS.

[38] - N. Walker und D. Stuart, Acta Cryst. A 39, 159 (1983).

[39] - A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th Edition, Clarendon Press, Oxford 1984.

[40] - U. Müller, R. Dübgen und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 473, 115 (1981).

[41] - U. Müller, Acta Cryst. C 40, 915 -917 (1984).

[42] - G. H. Cheesman und A. J. T. Finney, Acta Cryst. B 26, 904 (1970).

[43] - W. Gabes und H. Gerding, J. Mol. Struct., 14, 267 (1972).

[44] - A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, Acta Cryst. A 24, 351 (1968).

[45] - R. C. L. Mooney, Z. Kristallogr. 90, 143 (1935).

[46] - R. C. L. Mooney Slater, Acta Cryst. 12, 187 (1959).

[47] - R. C. Weast und M. J. Astle, Hanbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition, CRC-Press Inc. Boca Raton, Florida 1981 - 1982.

[48] - H. A. Tasman und K. H. Boswijk, Acta Cryst. 8, 59 (1965).

[49] - K. W. Bagnall, J. G. H. Preez und B. Gellatly, J. C. S. Dalton, Trans. 1963 (1975).

[50] - W. Kollitsch und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 25b, 1080 (1970).

[51] - H. Prinz, K. Dehnicke und U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 488, 49-59 (1982).

[52] - J. C. Morrow, Acta Cryst. 15, 851 (1962).

[53] - R. A. Walton und B. J. Brisdon, Spectrochim. Acta 23A, 2222 (1967).

[54] - I. E. Grey und P. W. Smith, Aust. J. Chem. 24, 73-81 (1971).

[55] - I. E. Grey und P. W. Smith, Aust. J. chem. 22, 121-127 (1969).

[56] - R. J. Ziegler und W. M. Risen, Jr., Inorg. Chem. 11, Nr. 11, 2796 (1972).

[57] - J. Sala-Pala, J. Y. Calves, J. E. Guerchais, S. Brownstein, J. C. Dewan und A. J. Edwards, Can. J. Chem. 56, 1545 (1978).

[58] - I. E. Grey und P. W. Smith, Aust. J. Chem. 22, 1627-1635 (1969).

[59] - F. Weller, W. Liebelt und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 484, 124 - 130 (1982).

[60] - J. Selbin, Angew. Chem. 15, 736 (1966).

[61] - T. L. Brown, W. G. Mc Dugle,Jr. und L. G. Kent, J. Am. Chem. Soc., 3645 (1970).

[62] - H. Hess und H. Hartung, Z. anorg. allg. Chem. 344, 157 (1966).

[63] - L. A. Woodward und M. J. Ware, Spectrochim. Acta 20, 711 (1964).

[64] - W. Schöniger, Mikrochim. Acta (Wien) 123 (1955); 869 (1956).

[65] - A. Dirscherl und F. Erne, Mikrochim. Acta (Wien) 866 (1961).

[66] - F. Vieböck, Chem. Ber. 63, 3207 (1930).

[67] - T. Leipert, Mikrochem., Pregl-Festschrift, 266 (1929).

[68] - D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Cryst. A 24, 321 (1968).

[69] - P. M. De Wolff, Acta Cryst. 10, 590 (1957).

[70] - J. W. Visser, J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969).

Meine akademischen Lehrer waren:

H. Bärninghausen, E. Bayer, W. Braun, G. Gauglitz, G. Häfelinger,
H. Hagenmaier, M. Hanack, W. Hewers, V. Hoffmann, G. Jung,
S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz,
H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann , G. Pausewang,
W. Rundel, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr,
W. Voelter, W. Zeil

LEBENSLAUF

Manfredo Hörner

15. 2. 1955 - geboren in Rio de Janeiro/RJ - Brasilien
Eltern: Karl Ernst Wilhelm Hörner
und Ruth Paula Hörner, geb. Henn.

1966 - 1969 - Gymnasium am Colégio Instituto Educacional de Passo Fundo - Passo Fundo/RS.

1970 - 1972 - Curso Científico am Colégio Sinodal - São Leopoldo/RS.

1973 - 1976 - Studium der Technischen Chemie (Química Industrial) an der Bundesuniversität Santa Maria - Santa Maria/RS.

1977 - 1979 - Assistent am Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Bundesuniversität Santa Maria.

Sept. 1980 - Zulassungsprüfung und Ernennung zum Dozent für Anorganische Chemie der Bundesuniversität Santa Maria. (Beurlaubt zur Fortbildung an der Universität Tübingen).

seit
1. April 1979 - Stipendiat des Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) an der Bundesuniversität Tübingen.

Juni 1982 - Mündliche Hauptdiplomprüfung.

Juli 1982 - Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. J. Strähle "Ammonolysereaktionen in den Systemen NbI_5/NH_4I,

TaI_5/NH_4I und WBr_6/NH_4Br".

April 1983 - Anfertigung der vorliegenden Dissertation
Dez. 1984 "Ammonolysereaktionen von Halogeniden der Metalle Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Rhenium mit Ammoniumhalogenid. Kristallstruktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ und $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$" am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle.